

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

23.07.03

REC'D 12 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月16日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-275222
[ST. 10/C]: [JP2003-275222]

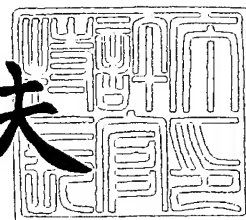
出 願 人
Applicant(s): 大日本印刷株式会社
大日本インキ化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 030530
【提出日】 平成15年 7月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 5/20
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 立沢 雅博
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内
 【氏名】 瀬賀 俊介
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市中神田町19-22
 【氏名】 西尾 暁隆
【発明者】
 【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町知手3428-1 NKK条鋼 K-309
 【氏名】 工藤 新
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県佐原市堀之内1954
 【氏名】 木内 栄一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都北区中里3-14-17
 【氏名】 勝部 浩史
【特許出願人】
 【識別番号】 000002897
 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000002886
 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100104499
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 岸本 達人
 【電話番号】 03-5524-2323
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101203
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 山下 昭彦
 【電話番号】 03-5524-2323
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-215169
 【出願日】 平成14年 7月24日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 131935
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1



【包括委任状番号】 0105701

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

硬化反応に関与する反応性成分、第一の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体で F 1 0 光源で測色した時の C I E の X Y Z 表色系において下記方程式 1、2 及び 3 で囲まれる x y 色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される 1 種、及び第二の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体で F 1 0 光源で測色した時の C I E の X Y Z 表色系において下記方程式 4、5 及び 6 で囲まれる x y 色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される 1 種を少なくとも含む着色成分を含有する、カラーフィルター用感光性着色組成物。

(方程式 1)

$$y = 2.640 \times x + 0.080$$

但し方程式 1 において、 $0.180 < x < 0.230$

(方程式 2)

$$y = 5261.500 \times x^4 - 6338.700 \times x^3 + 2870.400 \times x^2 - 580.730 \times x + 44.810$$

但し方程式 2 において、 $0.230 < x < 0.350$

(方程式 3)

$$y = -36.379 \times x^3 + 37.410 \times x^2 - 13.062 \times x + 1.907$$

但し方程式 3 において、 $0.180 < x < 0.350$

(方程式 4)

$$y = 8.000 \times x - 1.513$$

但し方程式 4 において、 $0.260 < x < 0.270$

(方程式 5)

$$y = -1051.300 \times x^4 + 1176.900 \times x^3 - 450.880 \times x^2 + 62.131 \times x - 0.836$$

但し方程式 5 において、 $0.260 < x < 0.350$

(方程式 6)

$$y = 5746.700 \times x^4 - 7310.300 \times x^3 + 3493.200 \times x^2 - 744.610 \times x + 60.251$$

但し方程式 6 において、 $0.270 < x < 0.350$

【請求項 2】

前記第一の緑色顔料は、380～780 nm における分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長 (Tmax) が 500～520 nm であり、前記第二の緑色顔料は、380～780 nm における分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長 (Tmax) が 520～535 nm である、請求項 1 に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項 3】

前記第一の緑色顔料及び前記第二の緑色顔料において、フタロシアニングリーン顔料の中心金属が同じである、請求項 1 又は 2 に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項 4】

前記第一の緑色顔料及び前記第二の緑色顔料が臭素化亜鉛フタロシアニンである、請求項 1 乃至 3 いずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項 5】

前記第一の緑色顔料の臭素化亜鉛フタロシアニンが 1 分子中に臭素を平均 1.3 個未満含有し、前記第二の緑色顔料の臭素化亜鉛フタロシアニンが 1 分子中に臭素を平均 1.3 個以上含有する、請求項 4 に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項 6】

前記臭素化亜鉛フタロシアニンの平均一次粒子径が 0.01～0.1 μm である、請求項 4 又は 5 に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項 7】

前記反応性成分 (a) に対する前記着色成分以外の非反応性成分 (b) の質量比 (b/a) が 0.45 以下である、請求項 1 乃至 6 いずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項 8】

顔料／ビヒクル比が 0.25～1.0 である、請求項 1 乃至 7 いずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項 9】

前記着色成分として、前記第一及び第二の緑色顔料と共に少なくとも 1 以上の黄色顔料を含有する、請求項 1 乃至 8 いずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項 10】

前記第一及び第二の緑色顔料を含む緑色顔料及び黄色顔料を、前記緑色顔料に対する前記黄色顔料の質量比（黄色顔料／緑色顔料）が 1.6 以下となる割合で含有することを特徴とする、請求項 1 乃至 9 いずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項 11】

前記請求項 1 乃至 10 いずれかに記載のカラーフィルター用感光性着色組成物を用いて形成した緑色画素を設けたことを特徴とするカラーフィルター。

【請求項 12】

前記緑色画素は、膜厚が $2.5\mu\text{m}$ 以下であり、且つ、単一画素で F10 光源で測色した時の CIE の XYZ 表色系において x 座標が $0.25 \leq x \leq 0.32$ 、y 座標が $0.55 \leq y \leq 0.75$ 及び刺激値 Y が $30 \leq Y$ の範囲の色空間を表示できることを特徴とする、請求項 11 に記載のカラーフィルター。

【請求項 13】

前記緑色画素は、前記第一及び第二の緑色顔料を含む緑色顔料及び黄色顔料を、前記緑色顔料に対する前記黄色顔料の質量比（黄色顔料／緑色顔料）が 1.6 以下となる割合で含有し、単一画素で F10 光源で測色した時に CIE の XYZ 表色系において x 座標が $0.25 \leq x \leq 0.32$ 、y 座標が $0.55 \leq y \leq 0.75$ の範囲の xy 色度座標領域を表示できることを特徴とする、請求項 11 に記載のカラーフィルター。

【請求項 14】

前記緑色画素の硬度が 500N/mm^2 以上又は弾性変形率が 20% 以上であることを特徴とする、請求項 11 乃至 13 いずれかに記載のカラーフィルター。

【請求項 15】

前記緑色画素の断面の下底の長さに対する上底の長さの比が 1 未満であることを特徴とする、請求項 11 乃至 14 いずれかに記載のカラーフィルター。

【請求項 16】

前記請求項 11 乃至 15 いずれかに記載のカラーフィルターと液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネル。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性着色組成物、カラーフィルター、及び、液晶パネル

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラーフィルター用感光性樹脂組成物、及び、それらを用いたカラーフィルター及び、液晶パネルに関する。

【背景技術】

【0002】

液晶パネルは表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶化合物を封入して薄い液晶層を形成した構造をとる。このような液晶パネルを組み込んだ液晶表示装置は、液晶パネルの液晶駆動側基板により液晶層内の液晶配列を電氣的に制御して表示側基板の透過光又は反射光の量を選択的に変化させることによって表示を行う。

【0003】

液晶パネルには、スタティック駆動方式、単純マトリックス方式、アクティブマトリックス方式など種々の駆動方式があるが、近年、パーソナルコンピュータや携帯情報端末などのフラットディスプレイとして、アクティブマトリックス方式又は単純マトリックス方式の液晶パネルを用いたカラー液晶表示装置が急速に普及してきている。各駆動方式には、それぞれ幾つかの駆動モードがあり、例えばアクティブマトリックス方式の場合には、TN、IPS、VA等の駆動モードが存在し、駆動モードによってカラーフィルターの層構成は変化する。

【0004】

図1は、アクティブマトリックス方式の液晶パネルの一構成例である。液晶パネル101は、表示側基板であるカラーフィルター1と液晶駆動側基板であるTFTアレイ基板2とを対向させて1~10 μ m程度の間隙部3を設け、当該間隙部3内に液晶Lを充填し、その周囲をシール材4で密封した構造をとっている。カラーフィルター1は、透明基板5上に、画素間の境界部を遮光するために所定のパターンに形成されたブラックマトリックス層6と、各画素を形成するために複数の色（通常、赤（R）、緑（G）、青（B）の3原色）を所定順序に配列した画素部7又は最近ではホログラムを利用した画素部とが、透明基板に近い側からこの順に積層された構造をとっている。TNモードでは画素部7又は保護膜8の上に透明電極膜9が設けられる。IPSモードでは画素部の上に保護膜8が設けられ、透明電極膜9は透明基板5の画素部7とは反対面に形成されることがある。また、IPSモードでは、ブラックマトリックス層は樹脂ブラックマトリックスが必須となる。VAモードでは画素部7又は保護膜8上に透明電極が形成され、この透明電極はパターン形成されている場合もある。特にMVAモードでは、プロトリュージョンと呼ばれる突起物が透明電極9上に形成される。

【0005】

一方、TFTアレイ基板2は、透明基板上にTFT素子を配列し、透明電極膜を設けた構造をとっている（図示せず）。また、カラーフィルター1及びこれと対向するTFTアレイ基板2の内面側には配向膜10が設けられる。そして、各色に着色された画素の背後にある液晶層の光透過率を制御することによってカラー画像が得られる。

【0006】

セルギャップを維持する方法としては、図1に示すように間隙部3内にスペーサーとしてガラス、アルミナ又はプラスチック等からなる一定サイズの球状又は棒状の粒子状スペーサー11を多数散在させ、カラーフィルター1とTFTアレイ基板2とを貼り合わせ、液晶を注入する方法、或いは図2に示すように、カラーフィルターの内面側であってブラックマトリックス層6が形成されている位置と重り合う領域に、セルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサー12を形成する方法がある。

【0007】

上記構造のカラーフィルターを組み込んだ液晶表示装置においては、各色に着色され、所定のパターンに配置された画素それぞれの背後にある液晶層の光透過率を制御すること

によってカラー画像が得られる。

【0008】

液晶表示装置（LCD）は省エネ、省スペースと言う利点を有することから、従来のCRTモニターに代わるディスプレイとして注目され、OA機器やパーソナルコンピュータのモニターとして現在、急速に普及しつつある。

【0009】

インターネットや携帯電話の普及により、文字情報のみならず、映像や画像が配信されることによって、パーソナルコンピュータのモニター、プリンター、デジタルカメラ、スキャナー等のメディアを通して画像のやり取りをするようになり、各アプリケーションの適合性をとった色空間・色再現の共通の規格が必要になった。この色相の画像信号伝送方式の規格化の代表的なものとしては、sRGB（国際標準規格IEC 61966-2-1）がある。

【0010】

マルチメディアモニターの色再現域を決定するのは受像機の三原色（受像三原色）の色度である。sRGB規格の液晶モニターの三原色は、XYZ表色系における色度座標 x 及び y について下記のように定められている。

赤： $x=0.64$ ； $y=0.33$

緑： $x=0.30$ ； $y=0.60$

青： $x=0.15$ ； $y=0.06$

【0011】

また、近年では液晶パネルの値下がりから液晶カラーテレビの普及が加速している。しかしながら現状では、CRTに匹敵する表示性能を液晶カラーテレビに持たせることは非常に困難である。

【0012】

カラーテレビでは、（1）撮像（カラーカメラ）、（2）伝送、（3）受像（受像機）のプロセスを通じて、被写体の形、動き、色相が画像画面上に再現され、色相も含めた画像信号の伝送方式が規格化されている。この方式の代表的なものにNTSC（National Television System Committee）とEBU（European Broadcasting Union）がある。NTSCは日本、アメリカ、カナダ等においてテレビ放送を行う方式、規格として採用されており、EBUはヨーロッパにおいて採用されている。

【0013】

カラーテレビの色再現域を決定するのは受像機の三原色（受像三原色）の色度であり、カラーカメラが持つべき分光特性もこれによって定まる。NTSC規格の受像三原色は、XYZ表色系における色度座標 x 及び y について下記のように定められている。

赤： $x=0.67$ ； $y=0.33$

緑： $x=0.21$ ； $y=0.71$

青： $x=0.14$ ； $y=0.08$

【0014】

一方、EBU規格の受像三原色は、下記のように定められている。

赤： $x=0.64$ ； $y=0.33$

緑： $x=0.29$ ； $y=0.60$

青： $x=0.15$ ； $y=0.06$

なお、 $x=X/(X+Y+Z)$ であり、 $y=Y/(X+Y+Z)$ であり、 X 、 Y 、 Z はXYZ表色系における3刺激値である。

【0015】

しかしながら、カラーテレビが優れた表示性能を発揮するためには色再現域が上記規格を満たしていると共に画面が明るいことも必要であり、輝度が十分に高いことが求められる。CRTの蛍光体では、色再現域を広げすぎると輝度が極端に低下する。そのため、現状のCRTカラーテレビでは、必要な輝度を確保するために色再現域を犠牲にしており、NTSC規格の表示可能空間と比較して75%程度に抑えられている。

【0016】

液晶カラーテレビにCRT並みの表示性能をもたせるためには、やはり、色再現域がカラーテレビの表示規格を満たしていると共に、輝度も充分であることが求められる。広い色再現域と高輝度を実現するためには、光源の分光特性及びカラーフィルターの色再現能力の組み合わせが重要である。

【0017】

光源スペクトルはバックライトメーカーごとに輝線位置が異なるが、おおよそ545nmにピークを持っており、副輝線がその前後の波長に存在する。このため高透過カラーフィルターでは545nm及びその周辺の透過率が高い顔料が求められる。高色純度カラーフィルターでは主輝線のみで透過率を持っているような半値幅が狭い顔料が求められる。このため、カラーフィルターにも高輝度用、高色域用という二つの開発要素及び需要がある。

【0018】

カラーフィルターの緑色画素に関しては、高輝度に保ったまま広い色再現域を確保するために、黄味が強い緑を発色できることが求められる。各規格の中では、マルチメディアモニター対応のsRGB規格では特に黄味が強い緑色画素が求められ、テレビ対応のNTSC、EBU規格でも黄味が強い緑色画素が求められるが、sRGB規格に比べると青味寄りの緑色の設定になっている。ところが、どの表示規格を採用する場合でも、一種類の緑色顔料だけで、十分な色再現域を確保できるレベルまで三原色の緑色に近く且つ明度の高い緑色画素を形成することは、非常に困難である。そこで、十分な色再現域において、十分な輝度を確保するためには、副輝線の透過率を低く抑え、緑色の波長である545nm付近に高い透過率を持つ緑色顔料を中心に透過率の高い黄色顔料を組み合わせる用いて充分に発色させ、顔料の総使用量を抑えながらも高い着色力で、透明性の高い画素を形成することが望まれる。

【0019】

カラーフィルターの緑色画素には、従来より緑色顔料として、主に、塩素化銅フタロシアニン顔料からなるC. I. ピグメントグリーン7（以下、PG7）と臭素化銅フタロシアニン顔料からなるC. I. ピグメントグリーン36（以下、PG36）が用いられている。PG7は、緑としての着色力が高いが青味が強すぎて、sRGB、NTSC、EBU規格の画素の緑色にするには多量の黄色を混色する必要がある上、透過率が低いため、PG7を中心に緑色画素を形成すると暗いカラーフィルターとなる。一方、PG36は、比較的黃味よりの分光透過率スペクトルを示し、半値幅が広くピークトップ付近の分光透過率幅が広いため、副波長領域の輝線も透過することから非常に高い透過率を示すが、着色力が低い。従って、色座標上の着色力が高い領域（高濃度領域）を表示する緑色画素を形成しようとする、PG36の顔料使用量が多くなり、輝度が低くなる。高輝度を確保するために黄色顔料を高濃度にして色座標を黄色方向へずらす方法もあるが、黄色顔料の使用量が多くなるため、顔料の総使用量が多くなる。従って、PG7やPG36のような従来のハロゲン化銅フタロシアニン顔料に替わる顔料が求められていた。

【0020】

一般的に、感光性着色組成物（感光性着色レジスト）中の緑色の顔料配合割合が増えると、画素の透明度が落ち、輝度を上げにくくなる。また、カラーフィルター形成用感光性着色組成物中の顔料配合割合が増えると、分散剤の配合割合も増え、バインダーや現像成分等の製膜性に関与する成分の配合割合が相対的に少なくなる。バインダーや現像成分が少なくなると、画素の微細パターン形成能や物性に悪影響を招くという問題がある。また、着色力が低い顔料を用いる場合には、感光性着色組成物中の顔料配合割合を抑えると、膜厚を厚くして着色しなければならない。膜厚が厚くなる場合にも、画素の微細パターン形成能や物性に悪影響を招くという問題がある。

【0021】

例えば、画素の微細パターンをいわゆる顔料分散法で作製する場合には、微細パターン形成能に関して、残さが無いこと、異物が残らないこと、解像度が高いこと、現像後形状

が正確であること、膜厚が均一であること等の性能が求められる。

【0022】

残さとは、現像後に本来残ってはならない部分に残った着色物のことであり、顔料や分散剤が多い等の理由で現像性が悪い場合に生じやすい。異物は、感光性着色組成物中の硬化成分が少ない場合に画素の一部が欠けたり、現像成分が少なく剥離現像で生じた着色片が付着する等の原因で生じる。解像度を向上させるために、液晶駆動方式の進歩からカラーフィルターにも従来のストライプパターン等と異なり曲線部分や角が多いパターンが登場しており、このような複雑なパターンであっても正確に形成する必要がある。

【0023】

現像後形状は、感光性着色組成物の感光性が悪い場合には逆台形（逆テーパ形）になるという問題がある。現像後形状が逆台形になると、現像時の水圧等で画素上部が欠けやすくなるために上記した異物の発生原因となる。さらに、逆台形の皮膜は、耐熱性が低い場合には、ヒサシ状に張り出た部分が熱で垂れ下がってポストベイク後に空孔を形成する場合がある。この空孔は、表示品質を落とすのみならず、解像度を下げる。また、液晶パネル組みで熱がかかって破裂すると液晶を汚染する。

【0024】

膜厚の均一性は、個々の画素レベルでは大きな問題にならない。しかし、コスト削減の目的で基板サイズは拡大の一途をたどっておりメートルクラスにも適用されるようになってきた。その場合、ガラス中央と端部で膜厚が異なると色がばらつくために不良品となる。

【0025】

また、出来あがった画素の物性に関しては、硬度、弾性、不純物の溶出性等の性能が求められる。

高色純度液晶表示装置を形成するためには、表示品質を落とす球状スペーサーを用いずに、開口部領域に選択的に柱状スペーサーを設けることが望ましい。しかし、いくら高硬度の柱状スペーサーを形成しても画素やブラックマトリックスの硬度や弾性率が劣っていると、下地の変形によってセルギャップの均一性が損なわれてしまう。

【0026】

このため、画素といえども硬度や弾性率が高いことが求められる。しかし、感光性着色組成物中の顔料配合や分散剤の配合割合が大きくなり、それに伴ってバインダー量が少なくなると、画素に十分な硬度や弾性率を持たせることができない。

【0027】

画素からの不純物溶出は、液晶汚染を招く原因となる。液晶は少量の導電性不純物が混じるだけでスイッチ機能を果たさなくなるため、カラーフィルターから導電性分子が液晶層に溶け出さないことが重要である。しかし、画素に用いる顔料や分散剤には導電性分子が不純物として含まれていることが多い。そのため膜の架橋密度を上げて緻密な網目で分子を捕獲することで不純物の溶出を抑えることが重要である。

【0028】

一方、特許文献1には、中心金属がVO、Al-Z、又はIn-Z（Zはハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基又はアリアルオキシ基を表す）のフタロシアニン系顔料を少なくとも1種類含有するカラーフィルター用組成物が記載されている。また、特許文献2には、色材としてC. I. ピグメントグリーン7及び／又はC. I. ピグメントグリーン36を含有するカラーフィルター用組成物において、さらに、該組成物に含まれるC. I. ピグメントグリーン7及びC. I. ピグメントグリーン36より長波長の最大透過率波長を有するフタロシアニン系顔料を含むカラーフィルター用組成物が記載されているが、上記フタロシアニン顔料は、C. I. ピグメントグリーン7及び／又はC. I. ピグメントグリーン36に混合して用いられるものである。

【0029】

また、本願の最先の優先日より後に公開されたものとして、特許文献3～5がある。特許文献3には、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料及び中心金属がMg、Al、Si、T

i、V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ge、Snからなる群から選ばれる少なくとも1種のハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料からなる緑色着色料を含み、且つ該ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料の含有量が緑色着色料の全量を基準として1～80モル%である、カラーフィルター用着色組成物が開示されているが、上記ハロゲン化異種金属フタロシアニン顔料もハロゲン化銅フタロシアニンに混合して用いられるものである。

【0030】

特許文献4には、顔料と、更に中心金属のないフタロシアニン系化合物及び銅以外の中心金属を有するフタロシアニン系化合物よりなる群から選ばれる1種又は2種以上のフタロシアニン系化合物を含有するカラーフィルター用組成物が記載されているが、上記フタロシアニン系化合物は比較的少量用いられることが記載されている。

【0031】

特許文献5には、緑色画素部が(1)フタロシアニン分子1個当たり8～16個のハロゲン原子がフタロシアニン分子のベンゼン環に結合したハロゲン化金属フタロシアニン顔料を含有し、且つ(2)可視光の全域での分光透過スペクトルにおいて520～590nmに最大透過率を示すことを特徴とするカラーフィルターが記載されている。

【0032】

しかしながら、色再現域が広く且つ輝度が高いカラーフィルターを形成する目的を十分に満足する感光性着色組成物は未だ知られていない。

【0033】

【特許文献1】特開2002-131521号公報

【特許文献2】特開2002-162515号公報

【特許文献3】特開2002-250812号公報

【特許文献4】特開2003-161821号公報

【特許文献5】特開2003-161827号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0034】

本発明は、かかる事情を考慮して成し遂げられたものであり、その第一の目的は、色再現域が広く、且つ輝度が高いカラーフィルターを形成できる感光性着色組成物を提供することにある。

【0035】

また、本発明の第二の目的は、反応性成分の配合割合が高く、比較的少量の顔料で各規格の緑色画素に近づけ、且つ、製版性に優れる感光性着色組成物を提供することにある。

【0036】

また、本発明の第三の目的は、黄色顔料の混合量が少なくても十分な黄味が強い緑色の発色性を有する緑色画素を形成できる感光性着色組成物を提供することにある。

【0037】

また、本発明の第四の目的は、上記感光性着色組成物を用いて緑色画素を形成した、色再現域が広く且つ輝度の高いカラーフィルター及び、当該カラーフィルターを用いた液晶パネルを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0038】

本発明に係る感光性着色組成物は、少なくとも、硬化反応に関与する反応性成分、第一の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式1、2及び3で囲まれるxy色度座標領域(以下、「領域A」ということがある)を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種、及び第二の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式4、5及び6で囲まれるxy色度座標領域(以下、「領域C」ということがある)を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種を少なくとも含む着色成分を含有する。

【0039】

(方程式 1)

$$y = 2.640 \times x + 0.080$$

但し方程式 1 において、 $0.180 < x < 0.230$

(方程式 2)

$$y = 5261.500 \times x^4 - 6338.700 \times x^3 + 2870.400 \times x^2 - 580.730 \times x + 44.810$$

但し方程式 2 において、 $0.230 < x < 0.350$

(方程式 3)

$$y = -36.379 \times x^3 + 37.410 \times x^2 - 13.062 \times x + 1.907$$

但し方程式 3 において、 $0.180 < x < 0.350$

(方程式 4)

$$y = 8.000 \times x - 1.513$$

但し方程式 4 において、 $0.260 < x < 0.270$

(方程式 5)

$$y = -1051.300 \times x^4 + 1176.900 \times x^3 - 450.880 \times x^2 + 62.131 \times x - 0.836$$

但し方程式 5 において、 $0.260 < x < 0.350$

(方程式 6)

$$y = 5746.700 \times x^4 - 7310.300 \times x^3 + 3493.200 \times x^2 - 744.610 \times x + 60.251$$

但し方程式 6 において、 $0.270 < x < 0.350$

【0040】

上記第一の緑色顔料は、当該緑色顔料単独で塗膜化する時に、CIEのXYZ表色系において上記方程式 1、2 及び 3 で囲まれる x y 色度座標領域を表示することができ、従来のハロゲン化銅フタロシアニン緑色顔料では表示できなかった色度座標領域で着色力に優れ青味が強すぎず且つ透過率が高い緑色を発色し、従来の緑色顔料を用いる場合よりも色再現領域を広げることができる。

【0041】

上記第二の緑色顔料は、当該緑色顔料単独で塗膜化する時に、CIEのXYZ表色系において上記方程式 4、5 及び 6 で囲まれる x y 色度座標領域を表示することができ、強い黄みを帯びながら着色力が高く、且つ透過率が高い緑色を発色する。上記第二の緑色顔料は、従来のハロゲン化銅フタロシアニン顔料では表示できなかった色度座標領域の黄味が強い緑色を発色することができるため、従来の緑色顔料を用いる場合よりも黄味領域へ色再現域を広げることができ、調色のための黄色顔料の量を減らすことができる。更に、上記第二の緑色顔料は PG36 に比べて着色力が高いので、PG36 を用いる場合と比べて少ない量で規格に定められた緑色に近づけることができる。

【0042】

従って、第一の緑色顔料と第二の緑色顔料を適宜選択して組み合わせて用いると、少ない顔料使用量で各規格に定められた緑色画素の色に近づけることができ、その結果、カラーフィルターの画素を形成する場合に膜厚を薄くすることができ、製版性が向上してフォトリソグラフィーで微細形状を形成しやすくなる。また、黄色顔料の混合量が少なくても十分に黄味が強い緑色の発色性を有する緑色画素及び／又は薄くて透明性の高い色純度に優れた緑色画素を形成でき、更に、従来の緑色顔料を用いる場合よりも薄い膜厚で色再現域を広げることができる。

【0043】

また、上記第一及び第二の緑色顔料はいずれも透過率が高いため、さらに黄色顔料と組合せて緑色画素を形成する場合に、色座標の着色力が高い領域（高濃度領域）においても従来よりも薄い膜厚で輝度を高くできる。従って、本発明に係る感光性着色組成物を用いてカラーフィルターを形成する場合には、色再現域が広く、且つ輝度が高いカラーフィルターを形成することができる。ハロゲン化銅フタロシアニン顔料を用いた従来の感光性着色組成物を用いて形成する場合と比べて、カラーフィルターの光の透過性が上がるため、強いバックライトが必要なくなり、液晶パネルのコストアップや消費電力の増加を抑える

ことができる。

【0044】

前記第一の緑色顔料は、380～780 nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長 (Tmax) が500～520 nmであり、前記第二の緑色顔料は、380～780 nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長 (Tmax) が520～535 nmであることが好ましい。

【0045】

前記第一の緑色顔料及び前記第二の緑色顔料において、フタロシアニングリーン顔料の中心金属が同じであることが、相性が良い、すなわち同様の分散剤系にすることができるため混合したときに分散安定性が良好になる点から好ましい。

【0046】

前記第一の緑色顔料及び前記第二の緑色顔料が臭素化亜鉛フタロシアニンであることが、顔料の分散安定性が良好で、且つ透過率が高くなる点から好ましい。

【0047】

前記第一の緑色顔料の臭素化亜鉛フタロシアニンは、上記方程式1、2及び3で囲まれるxy色度座標領域を表示する点から、1分子中に臭素を平均13個未満含有することが好ましく、前記第二の緑色顔料の臭素化亜鉛フタロシアニンは上記方程式4、5及び6で囲まれるxy色度座標領域を表示する点から、1分子中に臭素を平均13個以上含有することが好ましい。

【0048】

前記第一及び第二の緑色顔料として、平均一次粒子径が0.01～0.1 μmの臭素化亜鉛フタロシアニン緑色顔料を用いる場合には、着色樹脂等への分散性が特に良好であり、着色力がより高まる点から好ましい。

【0049】

前記反応性成分(a)に対する前記着色成分以外の非反応性成分(b)の質量比(b/a)が0.45以下であることが、製版性が良好になる点から好ましい。すなわち、上記感光性着色組成物は、少ない顔料で十分な発色性が得られるので、顔料及び顔料を分散させるための分散剤の使用量を減量し、相対的に反応性成分の量を多くすることができる。そのため、光硬化性が良好となって硬度、弾性、膜厚均一性、カケ抑制、残渣減少、現像性改善、架橋密度向上、薄膜化等の諸物性に優れた緑色画素が得られる。

【0050】

上記感光性着色組成物は、顔料/ビヒクル比が0.25～1.0というような高濃度型感光性着色組成物としては非常に少ない顔料でも十分に高濃度型に対応できる発色が得られ、高濃度で且つ透明性の高い緑色画素を形成できる。

【0051】

また、緑色画素を形成するために、上記感光性着色組成物には上記第一及び第二の緑色顔料と共に、少なくとも1以上の黄色顔料を含有させることができる。この場合、上記第一及び第二の緑色顔料を含む緑色顔料に対する黄色顔料の質量比(黄色顔料/緑色顔料)を1.6以下というような黄色顔料の少ない条件でも十分な発色性が得られるので、黄色顔料の使用量も減らすことができる。

【0052】

本発明に係るカラーフィルターは、上記本発明の感光性着色組成物を用いて緑色画素が設けられる。

上記緑色画素は、膜厚が2.5 μm以下にして単一画素でF10光源で測色した時に、CIEのXYZ表色系においてx座標が $0.25 \leq x \leq 0.32$ 、y座標が $0.55 \leq y \leq 0.75$ 及び刺激値Yが $30 \leq Y$ の範囲の色空間を表示できる。従って、他の色の画素と組み合わせることによって広い色再現領域を確保できると共に、膜厚が薄くても輝度が非常に大きい。

【0053】

また、上記緑色画素は、少量の黄色顔料を混合するだけで黄味を強くすることができ、

画素中の前記第一及び第二の緑色顔料を含む緑色顔料に対する黄色顔料の質量比（黄色顔料／緑色顔料）が1.6以下の場合でも、単一画素でF10光源で測色した時にCIEのXYZ表色系においてx座標が $0.25 \leq x \leq 0.32$ 、y座標が $0.55 \leq y \leq 0.75$ の範囲のxy色度座標領域を表示することができる。

【0054】

また、上記緑色画素は、架橋密度が高いので、硬度が 500 N/mm^2 以上又は弾性変形率が20%以上に達し、変形し難い。

【0055】

また、上記緑色画素は、現像する時に逆テーパー状にはならず、画素断面の下底の長さに対する上底の長さの比（上底／下底）が1未満のテーパー状に形成され、パターンの形状が良好である。

【0056】

本発明に係る液晶パネルは、上記本発明のカラーフィルターと液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなるものである。本発明のカラーフィルター及び液晶パネルを用いて、sRGB等のマルチメディアモニターの表示規格、或いは、NTSC、EBU等のカラーテレビの表示規格を満足し得る液晶表示装置を製造することが可能となる。

【発明の効果】

【0057】

本発明に係る感光性着色組成物は、上記第一の緑色顔料と第二の緑色顔料を適宜選択して組み合わせて用いるので、少ない顔料使用量で各規格に定められた緑色画素の色に近づけることができ、その結果、カラーフィルターの画素を形成する場合に膜厚を薄くすることができ、製版性が向上してフォトリソグラフィで微細形状を形成しやすくなる。また、黄色顔料の混合量が少なくても十分に黄味が強い緑色の発色性を有する緑色画素及び／又は薄くて透明性の高い色純度に優れた緑色画素を形成でき、更に、従来の緑色顔料を用いる場合よりも薄い膜厚で色再現域を広げることができる。また、上記第一及び第二の緑色顔料はいずれも透過率が高いため、さらに黄色顔料と組合せて緑色画素を形成する場合に、色座標の着色力が高い領域（高濃度領域）においても従来よりも薄い膜厚で輝度を高くできる。従って、本発明に係る感光性着色組成物を用いてカラーフィルターを形成する場合には、色再現域が広く、且つ輝度が高いカラーフィルターを形成することができる。ハロゲン化銅フタロシアニン顔料を用いた従来の感光性着色組成物を用いて形成する場合と比べて、カラーフィルターの光の透過性が上がるため、強いバックライトが必要なくなり、液晶パネルのコストアップや消費電力の増加を抑えることができる。

【0058】

さらに、本発明に係る感光性着色組成物においては、使用される緑色顔料及び黄色顔料の配合割合が減り、それに伴って分散剤の使用量も減る結果、光硬化反応に関与する感光性成分の配合割合が増え、硬度、弾性、形状、膜厚均一性等の諸物性に優れた緑色画素が得られる。

【0059】

このような本発明に係る感光性着色組成物を用いて形成された緑色画素は色再現領域が広く、且つ、輝度が高く、且つ、諸物性にも優れているため、係る緑色画素を備えた表示性能の高いカラーフィルター及び液晶パネルを用いて、sRGB等のマルチメディアモニターの表示規格、或いは、NTSC、EBU等の表示規格のような色座標の着色力が高い領域（高濃度領域）をも満足し得る液晶表示装置を製造することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0060】

以下において本発明を詳しく説明する。なお、本発明において（メタ）アクリルとはアクリル基又はメタクリル基のいずれかであることを意味し、（メタ）アクリロイルとはアクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかであることを意味する。また、光とは、可視及び非可視領域の波長の電磁波及び放射線が含まれ、放射線には例えばマイクロ波、電

子線が含まれ、具体的には、波長 $5\ \mu\text{m}$ 以下の電磁波、及び電子線をいう。

【0061】

本発明に係る感光性着色組成物は、少なくとも、硬化反応に関与する反応性成分、第一の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体で F10 光源で測色した時の CIE の XYZ 表色系において下記方程式 1、2 及び 3 で囲まれる $x\ y$ 色度座標領域（以下、「領域 A」ということがある）を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される 1 種、及び第二の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体で F10 光源で測色した時の CIE の XYZ 表色系において下記方程式 4、5 及び 6 で囲まれる $x\ y$ 色度座標領域（以下、「領域 C」ということがある）を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される 1 種を少なくとも含む着色成分を含有する。方程式 1、2 及び 3 で囲まれる $x\ y$ 色度座標領域（領域 A）及び方程式 4、5 及び 6 で囲まれる $x\ y$ 色度座標領域（領域 C）を図 3 に示す。

【0062】

（方程式 1）

$$y = 2.640 \times x + 0.080$$

但し方程式 1 において、 $0.180 < x < 0.230$

（方程式 2）

$$y = 5261.500 \times x^4 - 6338.700 \times x^3 + 2870.400 \times x^2 - 580.730 \times x + 44.810$$

但し方程式 2 において、 $0.230 < x < 0.350$

（方程式 3）

$$y = -36.379 \times x^3 + 37.410 \times x^2 - 13.062 \times x + 1.907$$

但し方程式 3 において、 $0.180 < x < 0.350$

（方程式 4）

$$y = 8.000 \times x - 1.513$$

但し方程式 4 において、 $0.260 < x < 0.270$

（方程式 5）

$$y = -1051.300 \times x^4 + 1176.900 \times x^3 - 450.880 \times x^2 + 62.131 \times x - 0.836$$

但し方程式 5 において、 $0.260 < x < 0.350$

（方程式 6）

$$y = 5746.700 \times x^4 - 7310.300 \times x^3 + 3493.200 \times x^2 - 744.610 \times x + 60.251$$

但し方程式 6 において、 $0.270 < x < 0.350$

【0063】

なお、上記方程式は F10 光源で測色した時の CIE の XYZ 表色系における表示であり、F10 光源とは、JIS Z 8719 (1984) に定められる光源で、テレビ用バックライトの光源に類似する分光スペクトルを持つ。また、測色は顕微分光測光装置（例えばオリンパス（株）製 OSP-SP200 顕微分光測光装置）を用いて行うことができる。

【0064】

また、前記第一又は第二の緑色顔料を単体で塗膜化して測色するためには、当該緑色顔料に適当な分散剤、バインダー成分及び溶剤を配合して塗工液を調製し、透明基板上に塗工して乾燥し、必要に応じて硬化させればよい。バインダー成分としては、測色を行い得る透明な塗膜を形成できる限り、非硬化性の熱可塑性樹脂組成物を用いても良いし、光硬化性（感光性）又は熱硬化性の樹脂組成物を用いても良い。また、本発明の感光性着色組成物から他の顔料を除いた組成物を用いることで、顔料としては前記第一又は第二の緑色顔料のみ含有する塗膜を形成し、測色を行うこともできる。

【0065】

本発明の感光性着色組成物における着色成分中、第一の緑色顔料として用いられるフタロシアニングリーン顔料は、上記領域 A を表示可能とする点から、分光透過率スペクトルの透過率が最小となる波長 (T_{\min}) を 5% とした時、 $380 \sim 780\text{nm}$ における分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長 (T_{\max}) が $500 \sim 520\text{nm}$ である

ことが好ましい。更に、前記波長 (T_{max}) における透過率が 90% 以上、特に 93% 以上であることが好ましい。また、第一の緑色顔料として用いられるフタロシアニングリーン顔料は、F10光源の青色光源の波長である 435 nm における前記分光透過率スペクトルの透過率が 45% 以下、特に 40% 以下であることが好ましく、更に、F10光源の赤色光源の波長である 610 nm における前記分光透過率スペクトルの透過率が 20% 以下、特に 10% 以下であることが好ましい。なお、本発明における分光透過率スペクトルは、顕微分光測光装置 (例えば、オリンパス (株) 製 OSP-SP200 顕微分光測光装置) を用いて測定することができる。

【0066】

また、本発明の感光性着色組成物における着色成分中、第二の緑色顔料として用いられるフタロシアニングリーン顔料は、上記領域 C を表示可能とする点から、分光透過率スペクトルの透過率が最小となる波長 (T_{min}) を 5% とした時、380~780 nm における分光透過率スペクトルの透過率が最大となる波長 (T_{max}) が 520~535 nm であることが好ましい。更に、前記波長 (T_{max}) における透過率が 90% 以上、特に 93% 以上であることが好ましい。また、本発明に用いられるフタロシアニングリーン顔料は、F10光源の青光源の波長である 435 nm における前記分光透過率スペクトルの透過率が 40% 以下、特に 35% 以下であることが好ましく、更に、F10光源の三波長管の副波長である 490 nm における前記分光透過率スペクトルの透過率が 85% 以下、特に 80% 以下であることが好ましい。更に、F10光源の赤光源の波長である 610 nm における前記分光透過率スペクトルの透過率が 30% 以下、特に 25% 以下であることが好ましい。

【0067】

本発明に係る第一及び第二の緑色顔料として用いられるフタロシアニングリーン顔料の中心金属としては、Zn、Mg、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Ge、Sn 等が挙げられる。第一の緑色顔料と第二の緑色顔料において、フタロシアニングリーン顔料の中心金属は異なっているとしても良いが、中心金属が同じであることが、相性が良い、すなわち同様の分散剤系にすることができるため混合したときに分散安定性が良好になり、発色が良好になる点から本発明において好適に用いられる。中でも、第一の緑色顔料と第二の緑色顔料において、フタロシアニングリーン顔料の中心金属がいずれも Zn (亜鉛) である場合には、着色力及び透過率が高く、上記範囲の xy 色度座標領域を表示可能である点から、好ましい。亜鉛は、マルチメディアモニター用 sRGB 規格、又はその周辺色度領域、及びテレビ用の NTSC、EBU 規格の緑色を表示するのに、非常に適している。

【0068】

亜鉛フタロシアニン は 1 分子中に 16 個の水素原子を有しているため、これらの水素原子を、臭素原子及び塩素原子で置換すると、臭素原子数が 0~16 個、塩素原子数が 0~16 個、水素原子数が 0~16 個の範囲で、理論上では合計 136 種類の置換体を製造できる。中でも、少なくとも 1 個以上の水素原子を臭素原子で置換した、臭素化亜鉛フタロシアニンからなる緑色顔料は、上記領域 A、及び上記領域 C を表示することができ、上記第一の緑色顔料、及び第二の緑色顔料として好ましく用いられる。

第一の緑色顔料としては、1 分子中に臭素原子を平均 8 個以上 13 個未満有する臭素化亜鉛フタロシアニンが、緑色としての着色力が良好で青味が強すぎず、且つ透過率が高い緑色を発色し、カラーフィルターの緑色画素を形成するのに非常に適している点から、好ましい。中でも、更に 1 分子中に臭素原子を平均 10~11 個有する臭素化亜鉛フタロシアニンが好ましい。

【0069】

第二の緑色顔料としては、1 分子中に臭素原子を平均 13 個以上有する臭素化亜鉛フタロシアニンが、強い黄味を帯びながら着色力が高く、且つ透過率が高い緑色を発色し、カラーフィルターの緑色画素を形成するのに非常に適している点から、好ましい。中でも、更に 1 分子中に臭素原子を平均 13~16 個有し、且つ 1 分子中に塩素を含まないか又は

平均3個以下有する臭素化亜鉛フタロシアニンが好ましく、特に1分子中に臭素原子を平均14~16個有し、且つ1分子中に塩素を含まないか又は平均2個以下有する臭素化亜鉛フタロシアニンが好ましい。

【0070】

このような臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、特開昭50-130816号公報等に開示されている公知の製造方法で製造できる。例えば、芳香環の水素原子の一部または全部が臭素の他、塩素等のハロゲン原子で置換されたフタル酸やフタロジニトリルを適宜出発原料として使用して、顔料を合成する方法が挙げられる。この場合、必要に応じてモリブデン酸アンモニウム等の触媒を用いてもよい。

【0071】

他の方法としては、塩化アルミニウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム等の混合物からなる110~170℃程度の熔融物中で、亜鉛フタロシアニンを臭素ガスで臭素化する方法が挙げられる。この方法においては、熔融塩中の塩化物と臭化物の比率を調節したり、塩素ガスの導入量や反応時間を変化させたりすることによって、臭素含有量の異なる種々の臭素化亜鉛フタロシアニンの比率を任意にコントロールすることができる。

【0072】

反応終了後、得られた混合物を塩酸等の酸性水溶液中に投入すると、生成した臭素化亜鉛フタロシアニンが沈殿する。その後、濾過、洗浄、乾燥等の後処理を行って、臭素化亜鉛フタロシアニンを得る。

【0073】

そしてこの臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を、必要に応じてアトライター、ボールミル、振動ミル、振動ボールミル等の粉碎機内で乾式摩砕し、ついで、ソルベントソルトミリング法やソルベントボイリング法等で顔料化することによって、分散性や着色力に優れ、かつ、明度の高い緑色を発色する臭素化亜鉛フタロシアニン顔料が得られる。顔料化方法には特に制限はなく、臭素化亜鉛フタロシアニンを分散媒に分散させると同時に顔料化を行ってもよいが、多量の有機溶剤中で臭素化亜鉛フタロシアニンを加熱攪拌するソルベント処理よりも、容易に結晶成長を抑制でき、かつ比表面積の大きい顔料粒子が得られる点で、ソルベントソルトミリング処理を採用するのが好ましい。

【0074】

このソルベントソルトミリングとは、合成直後の粗顔料である臭素化亜鉛フタロシアニンと、無機塩と、有機溶剤とを混練摩砕することを意味する。具体的には、粗顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練摩砕を行う。この際の混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

【0075】

上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、平均粒子径0.5~50 μ mの無機塩を用いることがより好ましい。この様な無機塩は、通常は無機塩を微粉砕することにより容易に得られる。

【0076】

一次粒子の平均粒子径が0.01~0.1 μ mの臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を得るに当たっては、ソルベントソルトミリングにおける粗顔料使用量に対する無機塩使用量を高くするのが好ましい。即ち当該無機塩の使用量は、粗顔料1質量部に対して5~20質量部とするのが好ましく、7~15質量部とするのがより好ましい。なお、本発明における一次粒子の平均粒子径とは、透過型電子顕微鏡JEM-2010（日本電子株式会社製）で視野内の粒子を撮影し、二次元画像上の、凝集体を構成する顔料一次粒子の50個につき、その長い方の径（長径）を各々求め、それを平均した値である。この際、試料である顔料は、これを溶媒に超音波分散させてから顕微鏡で撮影する。また、透過型電子顕微鏡の代わりに走査型電子顕微鏡を使用してもよい。

【0077】

有機溶剤としては、結晶成長を抑制し得る有機溶剤を使用することが好ましく、このよ

うな有機溶媒としては水溶性有機溶剤が好適に使用でき、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール等を用いることができる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、特に限定されるものではないが、粗顔料1質量部に対して0.01~5質量部が好ましい。

【0078】

臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を製造する方法においては、粗顔料のみをソルベントソルトミリングしても良いが、臭素化亜鉛フタロシアニンとフタロシアニン誘導体とを併用してソルベントソルトミリングすることもできる。また、フタロシアニン誘導体は、粗顔料の合成時や顔料化の後に加えてもよいが、ソルベントソルトミリングなどの顔料化工程の前に加えることがより好ましい。フタロシアニン誘導体を加えることによってカラーフィルター用レジストインキの粘度特性の向上と分散安定性の向上が達成できる。

【0079】

このようなフタロシアニン誘導体としては、公知慣用のものがいずれも使用出来るが、下記一般式(I)または(II)のフタロシアニン顔料誘導体が好ましい。

一般式(I): $P-(Y)_m$

一般式(II): $P-(A-Z)_n$

(式中、Pは中心金属を有さないまたは中心金属を有する無置換またはハロゲン化フタロシアニン環のn個の水素を除いた残基を表す。Yは第1~3級アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基またはそれと塩基或いは金属との塩を表す。Aは二価の連結基を、Zは第1~2級アミノ基の窒素原子上の水素の少なくとも1つを除いた残基、又は窒素を含む複素環の窒素原子上の水素の少なくとも1つを除いた残基を表す。そしてmは1~4、nは1~4を表す。)

【0080】

前記中心金属としては、例えば銅、亜鉛、コバルト、マンガン、アルミニウム等の二~三価金属が挙げられ、前記第1~2級アミノ基としては、例えばモノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等が挙げられる。また、前記カルボン酸基やスルホン酸基と塩を形成する塩基や金属としては、例えばアンモニアや、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンの様な有機塩基、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウムの様な金属が挙げられ、Aの二価の連結基としては、例えば炭素数1~3のアルキレン基、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NH(CH_2)_m-$ 等の二価の連結基が挙げられる。そして、Zとしては、例えばフタルイミド基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基等が挙げられる。

【0081】

加えるフタロシアニン誘導体は、通常、粗顔料1質量部当たり0.01~0.3質量部である。フタロシアニン誘導体を用いる場合には、粗顔料とフタロシアニン誘導体との合計量を粗顔料の使用量と見なして、無機塩の使用量等は、前記した範囲から選択する。

【0082】

ソルベントソルトミリング時の温度は、30~150℃が好ましく、80~120℃がより好ましい。ソルベントソルトミリングの時間は、5時間から20時間が好ましく、6~18時間がより好ましい。

【0083】

このソルベントソルトミリングにより臭素化亜鉛フタロシアニン顔料、無機塩、有機溶剤を主成分として含む混合物が得られるが、この混合物から有機溶剤と無機塩を除去し、

必要に応じて臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を主体とする固形物を洗浄、濾過、乾燥、粉碎等を行うことにより、臭素化亜鉛フタロシアニン顔料の粉体を得ることが出来る。洗浄としては、水洗、湯洗のいずれも採用できる。洗浄回数は、1～5回の範囲で繰り返すことも出来る。水溶性無機塩及び水溶性有機溶剤を用いた前記混合物の場合は、水洗することと容易に有機溶剤と無機塩を除去することが出来る。

【0084】

上記した濾別、洗浄後の乾燥としては、例えば、乾燥機に設置した加熱源による80～120℃の加熱等により、顔料の脱水及び／又は脱溶剤をする回分式あるいは連続式の乾燥等が挙げられ、乾燥機としては一般に箱型乾燥機、バンド乾燥機、スプレードライアー等がある。また、乾燥後の粉碎は、比表面積を大きくしたり一次粒子の平均粒子径を小さくするための操作ではなく、例えば箱型乾燥機、バンド乾燥機を用いた乾燥の場合のように顔料がランプ状等となった際に顔料を解して粉末化するために行うものであり、例えば、乳鉢、ハンマーミル、ディスクミル、ピンミル、ジェットミル等による粉碎等が挙げられる。

【0085】

こうして、一次粒子の平均粒子径が0.01～0.1 μm の臭素化亜鉛フタロシアニン顔料が得られる。特に一次粒子の平均粒子径が0.01～0.1 μm の顔料は、着色すべき合成樹脂等への分散性がより良好となる。尚、上記臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、従来の顔料に比べて一次粒子の凝集力が弱く、より解れやすい性質を持つ。電子顕微鏡写真により、従来の顔料では観察できない、凝集体を構成する個々の顔料一次粒子を観察することができる。

【0086】

また、前記第一及び第二の緑色顔料としてカラーフィルターに使用する場合においては、臭素化亜鉛フタロシアニン顔料の一次粒子の平均粒子径が0.01～0.1 μm の範囲であることは、顔料凝集が比較的弱く、カラーフィルター用着色組成物への顔料分散が容易となり、鮮明度と輝度とのいずれもが高いカラーフィルターがより簡便に得られ、また、カラーフィルター用着色組成物を硬化する際に多用される365nmにおける遮光性は低下し、レジストの光硬化感度の低下がなく、現像時の膜へりやパターン流れも起こり難くなる点から、好ましい。

【0087】

更に、第一及び第二の緑色顔料は、一次粒子の縦横アスペクト比が1～3であると、各用途分野において粘度特性が向上し、流動性がより高くなる。アスペクト比を求めるには、まず、一次粒子の平均粒子径を求める場合と同様に、透過型電子顕微鏡または走査型電子顕微鏡で視野内の顔料粒子を撮影する。そして、二次元画像上の、凝集体を構成する顔料一次粒子の50個につき長い方の径（長径）と、短い方の径（短径）の平均値を求め、これらの値を用いて算出する。

【0088】

このようにして得られる上記第一の緑色顔料は、当該緑色顔料単独で塗膜化する時に、上記領域Aを表示することができ、従来のハロゲン化銅フタロシアニン緑色顔料では表示できなかった色度座標領域で着色力に優れ青味が強すぎず且つ透過率が高い緑色を発色し、従来の緑色顔料を用いる場合よりも色再現領域を広げることができる。

【0089】

また、上記第二の緑色顔料は、当該緑色顔料単独で塗膜化する時に、上記領域Cを表示することができ、強い黄みを帯びながら着色力が高く、且つ透過率が高い緑色を発色する。上記第二の緑色顔料は、従来のハロゲン化銅フタロシアニン顔料では表示できなかった色度座標領域の黄味が強い緑色を発色することができるため、従来の緑色顔料を用いる場合よりも黄味領域へ色再現域を広げることができ、調色のための黄色顔料の量を減らすことができる。更に、上記第二の緑色顔料はPG36に比べて着色力が高いので、PG36を用いる場合と比べて少ない量で規格に定められた緑色に近づけることができる。

【0090】

従って、第一の緑色顔料と第二の緑色顔料を適宜選択して組み合わせると、少ない顔料使用量で各規格に定められた緑色画素の色に近づけることができ、その結果、カラーフィルターの画素を形成する場合に膜厚を薄くすることができ、製版性が向上してフォトリソグラフィーで微細形状を形成しやすくなる。また、黄色顔料の混合量が少なくても十分に黄味が強い緑色の発色性を有する緑色画素及び／又は薄くて透明性の高い色純度に優れた緑色画素を形成でき、更に、従来の緑色顔料を用いる場合よりも薄い膜厚で色再現域を広げることができる。

【0091】

また、上記第一及び第二の緑色顔料はいずれも透過率が高いため、さらに黄色顔料と組合せて緑色画素を形成する場合に、色座標の着色力が高い領域（高濃度領域）においても従来よりも薄い膜厚で輝度を高くできる。従って、本発明に係る感光性着色組成物を用いてカラーフィルターを形成する場合には、色再現域が広く、且つ輝度が高いカラーフィルターを形成することができる。ハロゲン化銅フタロシアニン顔料を用いた従来の感光性着色組成物を用いて形成する場合と比べて、カラーフィルターの光の透過性が上がるため、強いバックライトが必要なくなり、液晶パネルのコストアップや消費電力の増加を抑えることができる。

【0092】

本発明の着色成分中、第一の緑色顔料は、上述のような領域Aを表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択され、第二の緑色顔料は、上述のような領域Cを表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択されるが、更に、 x y 色度座標領域上で第一の緑色顔料と第二の緑色顔料の間が、 $y = 0.50$ で固定にした時に x が 0.02 以上、好ましくは $0.02 \sim 0.05$ 離れているものであることが、比較的少ない顔料使用量で各規格の緑色画素の色に近づけ、且つ色再現域を広げる効果が高い点から好ましい。

【0093】

また、第一の緑色顔料としては、中でも、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において下記方程式7、8及び9で囲まれる x y 色度座標領域（以下、「領域B」ということがある）を表示できる緑色顔料であることが、青味が強すぎず輝度を低下させることがなく、黄味が強すぎず緑色としての着色力を低下させることがない点から好ましい。下記方程式7、8及び9で囲まれる x y 色度座標領域（領域B）を前記領域A及びCと共に図4に示す。

（方程式7）

$$y = 4.000 \times x - 0.270$$

但し方程式7において、 $0.210 < x < 0.220$

（方程式8）

$$y = 3849.200 \times x^4 - 4595.600 \times x^3 + 2056.300 \times x^2 - 409.710 \times x + 31.138$$

但し方程式8において、 $0.220 < x < 0.350$

（方程式9）

$$y = 737462.022 \times x^6 - 1267177.816 \times x^5 + 904622.642 \times x^4 - 343495.090 \times x^3 + 73187.274 \times x^2 - 8299.969 \times x + 392.073$$

但し方程式9において、 $0.210 < x < 0.350$

【0094】

上記の組み合わせの中でも、第一の緑色顔料が、前記領域Bを表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選ばれる一種であって、第二の緑色顔料が、前記領域Cを表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選ばれる一種であることが、比較的少ない顔料使用量で各規格の緑色画素の色に近づける、輝度を高くする、膜厚を薄くする、及び色再現域を広げる点から、特に好ましい。

【0095】

また、NTSC、EBU規格のような青味が強く広い色再現域の緑色画素を表示する場合には、第一の緑色顔料の量を第二の緑色顔料の量よりも多くすることが好ましく、sRGB規格のような黄味が強く高輝度の緑色画素を表示する場合には、第二の緑色顔料の量

を第一の緑色顔料の量よりも多くすることが好ましい。

【0096】

本発明の着色成分中の緑色顔料としては、前記第一及び第二の緑色顔料のみで構成されても上述のような十分な効果が得られるが、着色成分中には第三の緑色顔料、第四の緑色顔料等、緑色顔料として更に複数の顔料を含有しても良い。その場合であっても、色再現域を広げる効果が高くなる点から、第三以上の緑色顔料は x y 色度座標領域上で第一の緑色顔料や第二の緑色顔料との間が離れていることが好ましく、具体的には、 x y 色度座標上で顔料各々を $y = 0.50$ で固定にした時に、各々の x が 0.02 以上、好ましくは $0.03 \sim 0.05$ 離れていることが好ましい。第三以上の緑色顔料は上記領域 A 及び C から選択されても良いし、別の領域から選択されても良い。

【0097】

第一及び第二の緑色顔料を含み、場合によって第三以上の緑色顔料を含む領域 A 及び領域 C を表示できるカラーフィルター用緑色顔料の合計配合量は、広い色再現域で且つ高輝度のカラーフィルターの緑色画素を形成する点から、本発明に係る感光性着色組成物における着色成分の全量を基準として 30 質量% より多く、更に 39 質量% 以上、目標とする色座標によっては 50 質量% より多く含まれることが好ましい。

【0098】

また、第一及び第二の緑色顔料を含み、場合によって第三以上の緑色顔料を含む領域 A 及び領域 C を表示できるカラーフィルター用緑色顔料の合計配合量は、広い色再現域で且つ高輝度のカラーフィルターの緑色画素を形成する点から、感光性着色組成物における着色成分中の緑色顔料の全量を基準として 50 質量% 以上、更に 60 質量% 以上含まれることが好ましい。更に、目標とする色座標によっては領域 A 及び領域 C に属しない緑色顔料の添加量が極めて少ないか無くても十分な場合があり、第一及び第二の緑色顔料を含み、場合によって第三以上の緑色顔料を含む領域 A 及び領域 C を表示できるカラーフィルター用緑色顔料の合計配合量は、緑色顔料の全量を基準として 80 質量% 以上、更に 100 質量% であっても目標とする色座標に調整することが可能である。

【0099】

また、着色成分中に緑色顔料と共に少なくとも 1 以上の黄色顔料を組み合わせることによって、波長 $380 \sim 470$ nm における分光透過率スペクトルの透過率を低下させることが可能である。黄色顔料としては、例えば C. I. ピグメントイエロー (PY) $1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 126, 127, 128, 129, 138, 139, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 199$ 等が挙げられるが、輝度が高い、又は、顔料が少量で済み薄膜化に適している点から、PY $83, 138, 139, 150, 185$ が好ましく、特に PY $138, 150, 185$ が好ましい。これらは、 1 種又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【0100】

本発明で用いられる第一及び第二の緑色顔料はいずれも、従来の緑色顔料に比べて波長 $380 \sim 470$ nm における分光透過率スペクトルの透過率が低く、且つ、第一の緑色顔料は緑色として十分に着色しながら比較的黄味成分が多く、第二の緑色顔料は強い黄味を帯びていることから、本発明に係るカラーフィルター用感光性着色組成物中には、黄色顔料の使用量を少なくできる。黄色顔料を混合して感光性着色組成物を調製する場合には、第一及び第二の緑色顔料を含む緑色顔料の合計量に対する黄色顔料の配合比を質量比 (黄色顔料/緑色顔料) で好ましくは 1.6 以下、更に好ましくは 0.8 以下とする場合でも

、波長380～470 nmにおける分光透過率スペクトルの透過率を十分に低下させることができる。更に、前記第一及び第二の緑色顔料はいずれも波長380～470 nmにおける分光透過率スペクトルの透過率が低いため、透明性の高い黄色顔料を組み合わせても十分に上記透過率を低下させることができる。この場合には、調色後の画素の輝度を高くすることができる。

【0101】

前記第一及び第二の緑色顔料はいずれも着色力に優れ透過率が高く、且つ第二の緑色顔料が強い黄味を帯びていることから、これらを組み合わせると顔料使用量が少量でも十分な発色が得られる。前記第一及び第二の緑色顔料を着色成分の中心として調色をすると、上述したように組み合わせられる黄色顔料の使用量も少なくすることができ、顔料全体の使用量が減り、透明性の高い、色純度に優れた緑色画素を形成できる感光性着色組成物が得られる。また、黄色顔料は耐熱性や耐光性に劣るものが多いため、黄色顔料の使用量が少なくなることによって、得られる緑色画素の耐性も向上する。

【0102】

色再現域の大きい画像表示装置を得るために特に高濃度型（高色濃度型）のカラーフィルターが求められる場合には、顔料割合が非常に大きい感光性着色組成物（高濃度型感光性着色組成物）を用いることが多い。しかしながら、高濃度型感光性着色組成物は顔料の配合割合が大きいことから、画素を形成した時に色濃度以外の透明性等の光学性能、微細パターン形成能、皮膜物性等への影響が特に重大となる。これに対して本発明の感光性着色組成物は、高濃度型感光性着色組成物としては非常に少ない顔料でも十分に高濃度型に対応できる発色が得られる。例えば、顔料（P）／ビヒクル（V）比（質量比）が0.25～1.0、好ましくは0.25～0.8の範囲でも、高濃度で且つ透明性の高い緑色画素を形成できる。なお、本発明においてP／V比の顔料（P）とは、本発明に係る感光性着色組成物に含有される前記着色成分、すなわち顔料の総量であって、前記第一及び第二の緑色顔料に混合される黄色顔料等の他の顔料を含んでおり、また、ビヒクルとは、感光性着色組成物中の顔料を除く不揮発成分を意味し、液状のモノマー成分もビヒクルに含まれる。

【0103】

また、顔料の使用量が少なくなることに伴い、顔料を分散させる分散剤を用いる場合、その使用量を減らすことができる。従って、顔料や分散剤等の硬化反応に関与しない成分（非反応性成分）と、光硬化性樹脂や開始剤や熱硬化性樹脂等の硬化反応に関与する成分（反応性成分）からなる感光性着色組成物を用いて画素を形成する場合には、非反応性成分の配合割合が減り、反応性成分の配合割合が増える。具体的には、本発明に係る感光性着色組成物は、前記反応性成分（a）に対する着色成分以外の前記非反応性成分（b）の質量比（b／a）を0.45以下にすることが可能であり、十分な反応性が得られる。ここで、着色成分以外の非反応性成分は分散剤を主体として構成される。従って、十分な顔料分散性が得られるのであれば、上記質量比（b／a）が小さいほど分散剤の使用量が少なくなり、感光性着色組成物中の反応性成分の割合が増え、その結果、光硬化性が良好となって硬度、弾性、膜厚均一性、カケ抑制、残渣減少、現像性改善、架橋密度向上、薄膜化等の諸物性に優れた緑色画素が得られる。

【0104】

本発明に係る感光性着色組成物を調製する場合に、顔料を予め顔料分散体に調製し、得られた顔料分散体と反応性成分を混合してもよい。この場合には、顔料分散性の良好な感光性着色組成物が得られる。

【0105】

顔料分散体を調製するための分散剤としては、次に示すような高分子分散剤、すなわち（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローNo.75、No.90、No.95（共栄社油脂化学工業製）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ化学工業製）、フロラードFc430、Fc431（住友スリーエム製）、ソルスパース13240、20000、24000、26000、28000等の各種ソルスパース分散剤（アビシア製）、デイスパービック111、161、162、163、164、182

、2000、2001等の各種デイスパービック分散剤（ビッケミー製）、アジスパーPB711、PB411、PB111、PB821、PB822等の各種アジスパー分散剤（味の素ファインテクノ製）等を用いることができる。

【0106】

カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコン系、フッ素系等の界面活性剤も分散剤として使用できる。界面活性剤の中でも、次に例示するような高分子界面活性剤、すなわち、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類などの高分子界面活性剤が好ましく用いられる。

【0107】

分散剤の配合割合は、通常、着色成分（緑色顔料と他の顔料の合計）100質量部に対して通常は100質量部以下、好ましくは30質量部以下の割合で用いる。

【0108】

顔料分散体を調製するための溶剤（分散溶剤）としては、後述する感光性着色組成物を調製するために希釈溶剤として用いられる各種の有機溶剤を用いることができる。分散溶剤は、着色成分（緑色顔料と他の顔料の合計）100質量部に対して通常は100～1000質量部、好ましくは200～900質量部の割合で用いる。

【0109】

顔料分散体は、緑色顔料、他の顔料、分散剤、及び、必要に応じてその他の成分を、任意の順序で溶剤に混合し、ジェットミル、ニーダー、ロールミル、アトライタ、スーパーミル、ディゾルバ、ホモミキサー、サンドミル等の公知の分散機を用いて分散させることによって調製できる。顔料は、各顔料に分けて分散体に調製してもよいし、混合して分散体に調製してもよい。

【0110】

本発明に係る感光性着色組成物は、前記第一及び第二の緑色顔料、必要に応じて他の顔料及び分散剤と共に、光重合性化合物や光重合開始剤等の光硬化に関与する成分、すなわち反応性成分を配合し、必要に応じて溶剤で適切に希釈することにより調製される。

【0111】

光重合性化合物は、光照射によって、それ自体が直接重合反応により硬化するか、又は、光照射によって活性化した開始剤の作用を受けて重合反応を生じて硬化する化合物である。光重合性化合物の反応形式はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等のいずれであってもよいが、光重合性化合物としては通常、エチレン性不飽和結合を有するラジカル重合性のモノマー、オリゴマー、ポリマーが用いられる。

【0112】

エチレン性不飽和結合を有するモノマー又はオリゴマーとしては、多官能アクリレート系のモノマー又はオリゴマーが好ましく用いられ、例えば、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリントトラ（メタ）アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどを例示することができる。これらの成分は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0113】

上記モノマー又はオリゴマーの少なくとも一部は、十分な架橋密度を得るためにラジカル重合性基を2個以上有していることが好ましく、3個以上有していることが特に好ましい。

【0114】

エチレン性不飽和結合を有するポリマーとしては、上記多価アクリレート系モノマーのポリマーや、或いは、エチレン性不飽和結合と共に水酸基やカルボキシル基等の他の官能基を有するモノマーを重合させた後に、ポリマー分子に存在する水酸基やカルボキシル基等の他の官能基を足場にしてエチレン性不飽和結合を導入したポリマーを用いることができる。

【0115】

充分な製膜性を得るためには重合性のポリマーを用いることが望ましく、充分な架橋密度を得るためには重合性のモノマー又はオリゴマーを用いることが望ましいことから、両者を混合して用いるのが好ましい。

【0116】

これらの重合性又は非重合性のポリマー及び／又は重合性のモノマー及び／又はオリゴマーからなるバインダー樹脂は、感光性着色組成物中に固形分比として、通常、5～15質量%、好ましくは7～10質量%含有される。

【0117】

光重合開始剤としては、光照射によってラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の重合反応を開始させる活性種を発生させる化合物を用いることができ、前記光重合性化合物の反応形式に応じて適切な活性種を発生させるものを選ぶ。光ラジカル開始剤としては、紫外線、電離放射線、可視光、或いは、その他の各波長、特に365nm以下のエネルギー線でフリーラジカルを発生する化合物が用いられ、例えば、ベンゾイン、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体又はそれらのエステルなどの誘導体；キサントン並びにチオキサントン誘導体；クロロスルフォニル、クロロメチル多核芳香族化合物、クロロメチル複素環式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類などの含ハロゲン化合物；トリアジン類；フルオレノン類；ハロアルカン類；光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類；有機硫黄化合物；過酸化物などがある。好ましくは、イルガキュアー184、イルガキュアー369、イルガキュアー651、イルガキュアー907（いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、ダロキュアー（メルク社製）、アデカ1717（旭電化工業株式会社製）、2, 2'-ビス（*o*-クロロフェニル）-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール（黒金化成株式会社製）などのケトン系及びビイミダゾール系化合物等を挙げることができる。これらの開始剤を1種のみ又は2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上を併用する場合には、吸収分光特性を阻害しないようにするのがよい。

【0118】

光ラジカル開始剤は、感光性着色組成物中に固形分比として、通常、0.05～18質量%、好ましくは0.1～13質量%含有される。光ラジカル開始剤の添加量が0.05質量%未満になると光硬化反応が進まず、残膜率、耐熱性、耐薬品性などが低下する傾向がある。また、この添加量が18質量%を超えるとベース樹脂への溶解度が飽和に達し、スピニング時や塗膜レベリング時に開始剤の結晶が析出し、膜面の均質性が保持できなくなってしまう、膜荒れ発生と言う不具合が生じる。

【0119】

なお、感光性着色組成物を調製するにあたって、光重合開始剤は、本発明に係る感光性着色組成物に最初から添加しておいてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用前に感光性樹脂組成物中に分散或いは溶解することが好ましい。

【0120】

さらに本発明の感光性着色組成物には、耐熱性、密着性、耐薬品性（特に耐アルカリ性）の向上を図る目的で、必要に応じて、エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物（エ

ポキシ樹脂)を配合することができる。エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010(油化シェル製)など、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてエピコート807(油化シェル製)など、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてEPPN201、202(日本化薬製)、エピコート154(油化シェル製)など、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてEOCN102、103S、104S、1020、1025、1027(日本化薬製)、エピコート180S(油化シェル製)などを例示できる。さらに、環式脂肪族エポキシ樹脂や脂肪族ポリグリシジルエーテルを例示することもできる。

【0121】

このようなエポキシ樹脂は、感光性着色組成物中に固形分比で、通常は0~60質量%、好ましくは5~40質量%含有される。

【0122】

上述の感光性着色組成物には、必要に応じて上記の成分以外にもシランカップリング剤等の各種の添加剤を配合することができる。

【0123】

上記感光性着色組成物には、塗料化及び塗布適性を考慮して通常、光重合性化合物、多価ラジカル重合性化合物、光重合開始剤等の配合成分に対する溶解性が良好で、且つ、スピニング性が良好となるように沸点が比較的高い溶剤が含有される。使用可能な溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、N-プロピルアルコール、i-プロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノールなどのカルビトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性アミド溶剤；γ-ブチロラクトンなどのラクトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系溶剤；N-ヘプタン、N-ヘキサン、N-オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤などの有機溶剤を例示することができる。これらの溶剤の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルビトールアセテート系溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；N，N-ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性アミド溶剤；メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤が特に好適に用いられる。特に好ましくは、N，N-ジメチルアセトアミド、MBA(酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{COOCH}_3$)、PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$)、DMDG(ジエチレングリコールジメチルエーテル、 $\text{H}_3\text{COCC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$)又はこれらを混合したものを使用することができ、これらを用いて固形分濃度を10~70質量%に調製する。

【0124】

感光性着色組成物を製造するには、前記第一及び第二の緑色顔料、必要に応じて他の顔料及び分散剤、光重合性化合物、光重合開始剤、及び、その他の成分を適切な溶剤に投入するか、前記第一及び第二の緑色顔料、他の顔料、分散剤等からなる顔料分散体と、光重合性化合物、光重合開始剤等の感光性成分及びその他の成分を溶剤中に投入して、ペイン

トシェーカー、ビーズミル、サンドグラインドミル、アトライターミル、2本ロールミル、3本ロールミル、ニーダなどの一般的な方法で溶解、分散させればよい。

【0125】

このようにして得られる感光性着色組成物を用いてカラーフィルターの緑色画素を形成することができる。カラーフィルターは、透明基板に所定のパターンで形成されたブラックマトリックスと、当該ブラックマトリックス上に所定のパターンで形成した画素部を備え、さらに必要に応じて、当該画素部を覆うように形成された保護膜を備えている。保護膜上に必要に応じて液晶駆動用の透明電極が形成される場合もある。また、ブラックマトリックス層が形成された領域に合わせて、透明電極板上若しくは画素部上若しくは保護膜上にスペーサーが形成される場合もある。

【0126】

画素部は赤色画素、緑色画素及び青色画素がモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4画素配置型等の所望のパターンで配列されてなり、ブラックマトリックス層は各画素パターンの間及び画素部形成領域の外側の所定領域に設けられている。

【0127】

緑色画素は、本発明の感光性着色組成物を透明基板の一面側に塗布し、フォトマスクを介して光照射することにより露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより形成できる。他の色の画素やブラックマトリックス層などの着色層は、緑色画素と同様に顔料分散法で形成するのが好ましいが、染色法、印刷法、電着法等の他の方法で形成することもできる。ブラックマトリックス層は、クロム蒸着等により形成してもよい。画素部は、通常、 $2.0\mu\text{m}$ 程度の厚さに形成する。

【0128】

保護膜は、透明な感光性樹脂組成物の塗工液を、スピンコーター、ロールコーター、スプレイ、印刷等の方法により塗布して形成することができる。保護膜は、例えば、 $2\mu\text{m}$ 程度の厚さに形成する。スピンコーターを使用する場合、回転数は $500\sim1500$ 回転/分の範囲内で設定する。感光性樹脂組成物の塗工膜は、フォトマスクを介して活性化エネルギー線を照射することにより露光され、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化されて保護膜となる。

【0129】

保護膜上の透明電極は、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO) 等、およびそれらの合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の一般的な方法により形成され、必要に応じてフォトレジストを用いたエッチング又は治具の使用により所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは $20\sim500\text{nm}$ 程度、好ましくは $100\sim300\text{nm}$ 程度とすることができる。

【0130】

透明電極上のスペーサーも、感光性樹脂組成物の塗工液を、スピンコーター、ロールコーター、スプレイ、印刷等の方法により塗布し、フォトマスクを介する活性化エネルギー線照射により露光し、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより形成できる。上記スペーサーは、セルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサーであることが好ましい。柱状スペーサーは、例えば、 $5\mu\text{m}$ 程度の高さに形成される。スピンコーターの回転数も保護膜を形成する場合と同様に、 $500\sim1500$ 回転/分の範囲内で設定すればよい。

【0131】

配向膜は、ポリイミド樹脂等の樹脂を含有する塗工液をカラーフィルターの内面側にスピンコート等の公知の方法で塗布し、乾燥し、必要に応じて熱や光により硬化させた後、ラビングすることによって形成できる。

【0132】

このようにして得られるカラーフィルターは、透明基板と、当該透明基板上に形成された画素部を備え、さらに必要に応じてブラックマトリックス層、前記着色層を被覆する保護膜及び／又は対向させるべき電極基板との間隔を維持するために非表示部と重なり合う

位置に設けられたスペーサー等を備えていてもよく、画素部のうち緑色画素が本発明の感光性着色組成物を用いて形成されたものである。

【0133】

この緑色画素は、膜厚が $2.5\mu\text{m}$ 以下にして単一画素で測色した時に、CIEのXYZ表色系においてx座標が $0.25 \leq x \leq 0.32$ 、y座標が $0.55 \leq y \leq 0.75$ 及び刺激値Yが $30 \leq Y$ 、より好ましくは $40 \leq Y$ 、更に好ましくは $50 \leq Y$ の範囲の色空間を表示でき、他の色の画素と組み合わせることによって広い色再現領域を確保できると共に、膜厚が薄くて輝度が非常に大きい。

【0134】

また、上記緑色画素は、少量の黄色顔料を混合するだけで黄味を強くすることができ、画素中の前記緑色顔料の合計量に対する前記黄色顔料の質量比（黄色顔料／緑色顔料）が1.6以下の場合でも、単一画素で測色した時にCIEのXYZ表色系においてx座標が $0.25 \leq x \leq 0.32$ 、y座標が $0.55 \leq y \leq 0.75$ の範囲のxy色度座標領域を表示することができる。

【0135】

また、上記緑色画素は、顔料や分散剤等の非反応性成分を少なくし、光重合性化合物や光重合開始剤等の感光性成分、熱硬化性樹脂等の感光性成分以外の硬化性成分、アルカリ可溶性バインダー等の現像性成分等を含む反応性成分の配合割合を増やすことができるので、光硬化性、微細パターン形成能、画素形成後の物性が良好であり、具体的には、照射感度が良好であり、残さが生じにくく、異物が残らず、現像度が高く、現像後形状が正確であり、画素の断面は台形状となり、膜厚が均一である。また、得られた画素は架橋密度が高いので、硬度や弾性に優れ、不純物の溶出も少ない。

【0136】

本発明によれば、感光性着色組成物の塗膜を上面から露光する時に塗膜の下側まで十分に硬化するので、現像する時に逆テーパ状にはならず、画素断面の下底の長さに対する上底の長さの比（上底／下底）が1未満となるテーパ状に形成され、パターンの形状が良好である。

【0137】

また、得られた画素は硬度が $500\text{N}/\text{mm}^2$ 以上又は弾性変形率が20%以上に達し、変形し難い緑色画素が得られる。

【0138】

画素の硬度は、超微小硬度計（（株）フィッシャーインスツルメンツ製WIN-HCU）を用い、ビッカース圧子の最大荷重 20mN （加重速度 $2\text{mN}/\text{秒}$ 、最大荷重で5秒間保持、除重速度 $2\text{mN}/\text{秒}$ ）となる条件で表面硬度を測定した時のユニバーサル硬さ（試験荷重／試験荷重下でのビッカース圧子の表面積： N/mm^2 ）として特定される。

【0139】

また、弾性変形率は上記試験において、弾性変形量と塑性変形量を測定し、弾性変形量と塑性変形量の総和である全変形量に対する弾性変形量の割合として特定される。

【0140】

また、液晶カラーテレビは動画に対応するために高速応答が必要とされる。このような要求に対して、本発明の感光性着色組成物を用いることで硬化成分を十分な量使えるため、不純物の溶出性を少なくし、電圧保持率等に優れたカラーフィルターを作製し、液晶カラーテレビに適用できる。

【0141】

このようにして製造されたカラーフィルターを相手部材である液晶駆動側基板と対向させ、間隙部に液晶を満たして密封することにより、液晶パネルが得られる。このような液晶パネルは、パーソナルコンピューター等のフラットディスプレイ等の表示装置として好適に適用できる。

【0142】

なお、本発明に係るカラーフィルターについて、液晶表示装置用カラーフィルターを代

表例として説明したが、本発明は、TN、IPS、VA等の駆動モードに関係なくアクティブ方式のカラーフィルターに適用可能であり、また、アクティブ方式に限られず各種の駆動方式のカラーフィルター、例えば単純マトリックス方式等に適用可能であり、さらには、液晶表示装置以外の他方式の表示装置用のカラーフィルター、例えばEL（エレクトロルミネッセンス）デバイスのカラーフィルターにも適用可能である。

【0143】

ELデバイスは、RGB各色のEL素子をマトリックス状に配列し、各色の発光を制御すればフルカラー表示可能であるが、EL素子の光取り出し側（鑑賞者側）にカラーフィルターを配置することにより、発色光を変調させて表示性能を向上させることができ、またカラーフィルターがEL素子を外部光から保護して長寿命化に貢献する等の効果も得られる。

【実施例】

【0144】

A. 緑色顔料の合成

（合成例1）：第一の緑色顔料

フタロジニトリル、塩化亜鉛を原料として亜鉛フタロシアニンを製造した。これの1-クロロナフタレン溶液は、600～700nmに光の吸収を有していた。ハロゲン化は、塩化スルフリル3.1質量部、無水塩化アルミニウム3.7質量部、塩化ナトリウム0.46質量部、亜鉛フタロシアニン1質量部を40℃で混合し、臭素2.2質量部を滴下して行った。80℃で15時間反応し、その後、反応混合物を水に投入し、臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を析出させた。この水性スラリーを濾過し、80℃の湯洗浄を行い、90℃で乾燥させ、2.6質量部の精製された臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を得た。

【0145】

この臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料1質量部、粉碎した塩化ナトリウム7質量部、ジエチレングリコール1.6質量部、キシレン0.09質量部を双腕型ニーダーに仕込み、100℃で6時間混練した。混練後80℃の水100質量部に取り出し、1時間攪拌後、濾過、湯洗、乾燥、粉碎した臭素化亜鉛フタロシアニン顔料（以下、顔料組成物（1）と称す）を得た。

【0146】

得られた臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、質量分析によるハロゲン含有量分析から、平均組成 $ZnPcBr_{10}Cl_4H_2$ で（Pc；フタロシアニン）であった。なお、透過型電子顕微鏡（日本電子（株）製JEM-2010）で測定した一次粒径の平均値は0.065 μm であった。

【0147】

（合成例2）：第二の緑色顔料

フタロジニトリル、塩化亜鉛を原料として亜鉛フタロシアニンを製造した。これの1-クロロナフタレン溶液は、600～700nmに光の吸収を有していた。ハロゲン化は、塩化スルフリル3.1質量部、無水塩化アルミニウム3.7質量部、塩化ナトリウム0.46質量部、亜鉛フタロシアニン1質量部を40℃で混合し、臭素4.4質量部を滴下して行った。80℃で15時間反応し、その後、反応混合物を水に投入し、臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を析出させた。この水性スラリーを濾過し、80℃の湯洗浄を行い、90℃で乾燥させ、3.0質量部の精製された臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を得た。

【0148】

この臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料1質量部、粉碎した塩化ナトリウム7質量部、ジエチレングリコール1.6質量部、キシレン0.09質量部を双腕型ニーダーに仕込み、100℃で6時間混練した。混練後80℃の水100質量部に取り出し、1時間攪拌後、濾過、湯洗、乾燥、粉碎した臭素化亜鉛フタロシアニン顔料（以下、顔料組成物（2）と称す）を得た。

【0149】

得られた臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、質量分析によるハロゲン含有量分析から、

平均組成 $ZnPcBr_{14}Cl_2$ で (Pc; フタロシアニン)、1 分子中に平均 14 個の臭素を含有するものであった。なお、透過型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 JEM-2010) で測定した一次粒径の平均値は $0.065 \mu m$ であった。

【0150】

B. 緑顔料分散体の調製

(分散体 1)

直径 $0.5 mm$ のジルコニアビーズを仕込んだ五十嵐機械製造社製高速分散機「TSC-6H」に、前記合成実施例 1 で合成した顔料組成物 (1) 15 質量部、ビックケミー社製アクリル系分散剤「BYK-2001」7 質量部、プロピレングリコールモノメチルアセテート (以下、PGMEA と称す) 78 質量部を仕込み、毎分 2000 回転で 8 時間攪拌して、臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体 (1) を調整した。調製後、分光透過率スペクトル測定、粒度分布測定、粘度測定を行った。各評価結果を第 1 表に示す。また、透過率が最小になる波長 (T_{min}) が 5 % となる単色分光透過率スペクトルを、従来の緑色顔料である PG7 と PG36 の単色分光透過率スペクトルと共に図 5 に示す。

【0151】

a) 分光透過率スペクトル測定

単色分光透過率スペクトルは、オリンパス (株) 製 OSP-SP200 顕微分光測光装置を用いて測定した。測定条件は、光源が F10 光源、照明倍率 20 倍、ピンホール No. 7 ($50 \mu m$) である。

【0152】

b) 粘度測定

回転振動型粘度計 (ビスコメイト VM-1G、山一電機社製) を用いて、 $23.5^{\circ}C$ における粘度を測定した。

【0153】

c) 粒度分布測定

顔料分散体 0.1 質量部を PGMEA 溶媒 9.9 質量部で希釈し、マイクロトラック UPA 粒度分布計 (日機装社製) を用いて、粒度分布を測定した。

【0154】

(分散体 2)

顔料組成物 (1) の代わりに顔料組成物 (2) を用いた以外は分散体 1 と同様にして、臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体 (2) を調製し、分散体 1 と同様に評価した。各評価結果を第 1 表に示す。

【0155】

(分散体比較 1)

顔料組成物 (1) の代わりにピグメントグリーン 7 (塩素化銅フタロシアニン顔料) を用いた以外は分散体 1 と同様にして、塩素化銅フタロシアニン顔料分散体を調製し、分散体 1 と同様に評価した。各評価結果を第 1 表に示す。

【0156】

(分散体比較 2)

顔料組成物 (1) の代わりにピグメントグリーン 36 (臭素化銅フタロシアニン顔料) を用いた以外は分散体 1 と同様にして、臭素化銅フタロシアニン顔料分散体を調製し、分散体 1 と同様に評価した。各評価結果を第 1 表に示す。

【0157】

【表 1】

第 1 表: 緑顔料単色分散体

		分散体 1 (分散体 1)	分散体 2 (分散体 2)	分散体比較1 (PG7分散体)	分散体比較2 (PG36分散体)
Tmax 波長		515nm	525nm	495nm	520nm
分光透過率 スペクトル	最大	93.8%	94.1%	92.7%	93.6%
	最小	5%	5%	5%	5%
	435nm	38.7%	33.5%	46.0%	38.2%
	490nm	86.0%	80.4%	92.5%	89.3%
	545nm	85.6%	91.4%	80.9%	90.8%
	610nm	9.2%	23.5%	6.9%	21.6%
色度 (x 値)		0.247	0.295	0.214	0.284
色度 (y 値)		0.440	0.440	0.440	0.440
色度 (Y 値)		61.2	74.0	45.9	71.7
粘度		4.7cps	4.6cps	5.8cps	5.2cps
粒度分布	10%	29.1	28.5	35.5	34.2
	50%	53.6	52.2	65.0	63.8
	90%	101.5	109.3	120.3	111.9

【0158】

本発明の着色組成物に用いられる分散体 1、2 においては、F10 光源の青光源の波長である 435 nm における前記分光透過率スペクトルの透過率が PG7 に比べ低く、調色で消すべき青み成分が少なくなっていることが明らかになった。更に、F10 光源の三波長管の副波長である 490 nm における透過率が PG7、PG36 に比べ低く、F10 光源の副波長光源を透過しないため、緑色として着色力が高くなることが明らかになった。また、545 nm における透過率が PG7 に比べ高く、緑色の波長である 545 nm 付近に高い透過率を持つことが明らかになった。また、610 nm における透過率は PG36 に比べ低く、赤味成分が少なくなっていることが明らかになった。また、分散体 1、2 においては、PG7 と PG36 では表示できない色度座標領域を表示でき、且つ Y 値が比較的高く、すなわち明度が高いことが明らかになった。

【0159】

また、分散体 1、2 においては、PG7 及び PG36 に比べて粘度が低く、分散性が良好であった。更に、分散体 1、2 においては、PG7 及び PG36 に比べて平均粒径（50% 粒径）が小さいことから、微細化されており、分散性が良好であることがわかった。

【0160】

C. 感光性緑色組成物の調製

(感光性緑色組成物実施例 1)

(1) 黄色顔料分散体の調製

顔料組成物 (1) の代わりに PY150 を用いた以外は分散体 1 と同様にして、PY150 顔料分散体を調製した。

【0161】

(2) 感光性緑色組成物 A の調製

アルカリ可溶型反応性ポリマーを調整するために、MMA70 質量部、BzMA15 質量部、MAA15 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) PGMEA100 質量部をフラスコに仕込み、93℃、窒素雰囲気下で 7 時間重合した。この反応液の固形分濃度を PGMEA で 40.2% に調整した。得られたポリマーの酸価は 104 mg/KOH、ポリスチレン換算の重量平均分子量 Mw は 24,700 であった。

【0162】

次いで、臭素化亜鉛フタロシアニン分散体(1)及び(2)、PY150顔料分散体、アルカリ可溶型光反応性ポリマー、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(以下、DPPE)、イルガキュア369(商品名)及びPGMEAを下記配合割合で、室温で攪拌し、ろ過して感光性緑色組成物Aを調整した。

【0163】

＜感光性緑色組成物Aの組成＞

・臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体(1)	: 11.20部
・臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体(2)	: 7.47部
・PY150顔料分散体	: 28.00部
・アルカリ可溶型光反応性ポリマー	: 8.16部
・DPPE(日本化薬(株)製サートマーSR399E)	: 4.22部
・イルガキュア369(商品名:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)	: 3.21部
・PGMEA	: 37.75部

【0164】

(感光性緑色組成物実施例2及び感光性緑色組成物比較例1～4)

配合成分を第2表に示すように変更する以外は感光性緑色組成物実施例1と同様と同様の手順で、感光性緑色組成物B～Fを調製した。

【0165】

【表 2】

第 2 表: 感光性緑色組成物配合表

組成(質量部)	実施例 1 (組成物 A)	実施例 2 (組成物 B)	比較例 1 (組成物 C)	比較例 2 (組成物 D)	比較例 3 (組成物 E)	比較例 4 (組成物 F)
臭素化亜鉛フタロシアニン 分散体 1	11.20	2.33	—	—	—	—
臭素化亜鉛フタロシアニン 分散体 2	7.47	21.47	—	—	—	—
臭素化銅フタロシアニン PG7 分散体	—	—	10.27	—	7.93	11.67
臭素化銅フタロシアニン PG36	—	—	—	23.80	14.00	4.67
PY150 顔料分散体	28.00	22.87	36.40	22.87	24.73	30.33
アルカリ可溶性光反応性 ポリマー(固形分 40.2%)	8.16	8.16	8.16	8.16	8.16	8.16
ジペンタエリスリトール ペンタアクリレート	4.22	4.22	4.22	4.22	4.22	4.22
イルガキュア 369	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21
PGMEA	37.75	37.75	37.75	37.75	37.75	37.75

【0166】

(感光性緑色組成物実施例 3)

(1) 黄色顔料分散体の調製

顔料組成物 (1) の代わりに PY83 を用いた以外は分散体 1 と同様にして、PY83 顔料分散体を調製した。

【0167】

(2) 感光性緑色組成物 G の調製

臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体 (1) 及び (2)、PY83 顔料分散体、実施例 1 と同じアルカリ可溶性光反応性ポリマー、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (以下、DPPA)、イルガキュア 369 (商品名) 及び PGMEA を下記割合で、室温で混合、攪拌、ろ過して感光性緑色組成物 G を調製した。

【0168】

<感光性緑色組成物 G の組成>

- ・臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体 (1) : 31.71 部
- ・臭素化亜鉛フタロシアニン顔料分散体 (2) : 20.18 部
- ・PY83 顔料分散体 : 5.76 部
- ・アルカリ可溶性光反応性ポリマー : 6.31 部

- ・DPPA (日本化薬 (株) 製サートマーSR399E) : 3.26 部
- ・イルガキュア369 (商品名: チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) : 2.49 部
- ・PGMEA : 30.29 部

【0169】

(感光性緑色組成物比較例5~8)

配合成分を第3表に示すように変更する以外は感光性緑色組成物実施例1と同様と同様の手順で、感光性緑色組成物H~Kを調製した。

【0170】

【表3】

第3表: 感光性着色組成物配合表

組成(質量部)	実施例3 (組成物G)	比較例5 (組成物H)	比較例6 (組成物I)	比較例7 (組成物J)	比較例8 (組成物K)
臭素化亜鉛 フコシアニン分散体1	31.71	—	—	—	—
臭素化亜鉛 フコシアニン分散体2	20.18	—	—	—	—
塩素化銅フコ シアニンPG7分散体	—	30.55	—	25.36	16.54
臭素化銅フコ シアニンPG36分散体	—	—	53.61	10.38	30.73
PY83顔料分散体	5.76	27.09	4.04	21.91	10.38
7Mカリ可溶性 光反応性ポリマー (固形分40.2%)	6.31	6.31	6.31	6.31	6.31
ジベンチリソートール ペンタアクリレート	3.26	3.26	3.26	3.26	3.26
イルガキュア369	2.49	2.49	2.49	2.49	2.49
PGMEA	30.29	30.29	30.29	30.29	30.29

【0171】

D. 緑色画素の形成

(緑色画素実施例1~2、緑色画素比較例1~4)

実施例の感光性緑色組成物A及び比較例の感光性緑色組成物B乃至Fを用いて緑色画素を作成し、下記項目を評価した。評価結果を第4表に示す。

【0172】

(1) 緑色画素の形成

10cm画のガラス基板上に、感光性緑色組成物をスピンコーター(MIKASA製、形式1H-DX2)により、塗布、乾燥し、塗膜を形成した。この塗膜をホットプレート上で90℃、3分間加熱した。加熱後、2.0kWの超高圧水銀ランプを装着したUVアライナー(大日本スクリーン製、形式MA1200)によって、100mJ/cm²の強度(405nm照度換算)でフォトマスクを介して紫外線を照射した。紫外線の照射後、23℃の0.5質量%水酸化カリウム水溶液を用いて1分間、スピン現像機で現像した後、純水で1分間洗浄して乾燥し、塗膜をクリーンオープン(忍足研究所(株)製、SCOV-250 Hy-S o)により230℃で30分間乾燥し、硬化膜を得た。

【0173】

(2) 色評価

形成したカラーフィルタ画素を、オリンパス(株)製OSP-SP200顕微分光測光装置で測色した。測定条件は、光源がF10光源、照明倍率20倍、ピンホールNo. 7(50μm)である。

色評価が $x = 0.310$ 、 $y = 0.630$ となる各硬化膜の膜厚を第4表に示す。色評価で $x = 0.310$ 、 $y = 0.630$ となる塗膜及び硬化膜を用いて、以後各項目の評価を行った。

【0174】

(3) 硬さ・弾性変形率評価

得られた硬化膜の硬度を、超微小硬度計（（株）フィッシャーインストルメンツ製WIN-HCU）を用い、ビッカース圧子の最大荷重20mNとなる条件で表面硬度を測定した時のユニバーサル硬さ（試験荷重／試験荷重下でのビッカース圧子の表面積： N/mm^2 ）で評価した。

また、同時に測定される最大荷重時の変形量及び荷重解除後の変形量から、次式：
弾性変形率 = $100 - (\text{荷重解除後の変形量} / \text{最大荷重時の変形量}) \times 100$
に従い、弾性変形率を計算した。

【0175】

(4) 残渣、感度、密着性、現像性及び断面形状の評価

(2) の色評価で硬化膜が $x = 0.310$ 、 $y = 0.630$ となる各塗膜に、超高圧水銀ランプを用いフォトマスクを介して、365nm、405nm及び436nmの各波長を含む紫外線を $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で照射した。但し、感度評価を行う場合には、 $50 \sim 300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲で露光量を変動させた。その後、各基板を23℃の0.5wt%水酸化カリウム水溶液を用いて1分間、スピン現像機で現像した後、純水で1分間洗浄し、乾燥した。その後、基板を230℃のクリーンオープン内で30分間ポストバークを行って、基板上に画素パターンが配列された画素アレイを作製した。また、得られた緑色画素について、以下の評価を行った。結果を第4表に示す。

【0176】

<残渣>

未露光部の基板表面をエタノールを含ませたレンズクリーナー（商品名トレシー、東レ（株）製）で10回拭き取り、レンズクリーナーの着色の有無を調べ、下記基準で評価した。

- ・○：レンズクリーナーが全く着色しない。
- ・×：レンズクリーナーが着色する。

【0177】

<感度>

20 μm のライン&スペースが密着する最小露光量を測定し、下記基準で評価した。

- ・○：100 mJ/cm^2 以下で20 μm のラインが密着する。
- ・×：100 mJ/cm^2 以下で20 μm のラインが密着しない。

【0178】

<密着性>

1 $\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ のライン&スペースで、現像工程後に流されずに密着している最小線幅を測定し、下記基準で評価した。

- ・○：10 μm 以下のラインが密着する。
- ・×：10 μm 以下のラインが密着しない。

【0179】

<現像性>

未露光部が完全に溶解した時間を測定し、下記基準で評価した。

- ・◎：20秒～40秒で完全に溶解する。
- ・○：60秒以内で完全に溶解する。
- ・×：60秒以内で完全に溶解しない。

【0180】

<断面形状>

実施例1～2及び比較例1～4において基板に作製した画素を、ライン&スペースに対して垂直にガラス基板ごと切断し、真横からの断面写真を走査電子顕微鏡にて撮影した。

倍率は10, 000倍とした。撮影された写真上で、画素断面の上底と下底の長さを測定し、下底の長さに対する上底の長さの比率（上底／下底）を求めた。得られた比率を、下記基準で評価した。

- ・○：比率が1未満である。
- ・×：比率が1以上である。

【0181】

【表4】

第4表：緑画素実施例

組成(質量部)	実施例1 (組成物A)	実施例1 (組成物B)	比較例1 (組成物C)	比較例2 (組成物D)	比較例3 (組成物E)	比較例4 (組成物F)
非反応性成分／ 反応性成分 (b/a) 比	0.19					
顔料／ TiO_2 比	0.50					
PG7／PG36顔料比	—	—	—	—	0.57	2.50
黄／緑顔料比	1.5	1.0	3.5	1.0	1.1	1.9
色度	0.310					
	0.630					
	x値	y値	Y値	51.0	52.9	51.6
膜厚(μm)	55.3	56.2	2.15	53.6	2.74	2.60
ユニバース硬度(N/mm ²)	1.85	600	2.55	2.83	450	500
弾性変形率(%)	600	20	550	400	29	26
残渣	20	○	×	×	×	×
感度	○	◎	○	×	×	○
密着性	○	○	×	×	×	×
現像性	◎	◎	×	×	×	×
形状	○	○	○	×	×	○

【0182】

本発明に係る感光性着色組成物である実施例1、2は、膜厚が1.85 μm 、2.15 μm と薄いもので、単一画素で測色した時のCIEのXYZ表色系におけるx座標が0.310、y座標が0.630を実現でき、且つ刺激値Yが55.7、56.2と輝度が高かった。緑色顔料に対する黄色顔料の質量比（黄色顔料／緑色顔料）が1.6以下となる割合でも、単一画素で測色した時にCIEのXYZ表色系においてx座標が0.310、y座標が0.630の範囲のxy色度座標領域を表示できた。本発明に係る感光性着色組成物である実施例1、2は、膜厚が1.85 μm 、2.15 μm と薄く、硬度や弾性変形率、残渣、感度、密着性、現像性、形状の点においても優れた画素が得られた。

【0183】

一方、緑色顔料としてPG7を用いた比較例1は、実施例1と同様の色度(x、y)を実現するためには、黄色顔料／緑色顔料＝3.5と黄色顔料を多く含む必要があり、膜厚は2.55 μ mとなって、且つ得られた刺激値Yは51.0であり比較的暗い画素となった。また膜厚が厚いため、残渣、密着性、現像性に劣るものとなった。

【0184】

また、緑色顔料としてPG36を用いた比較例2は、実施例1と同様の色度(x、y)を実現するためには、膜厚を厚く2.83 μ mとする必要があり、輝度も実施例1、2に劣るものであった。また膜厚が厚いため、硬度や弾性変形率、残渣、感度、密着性、現像性、形状のいずれにおいても劣るものとなった。

【0185】

また、緑色顔料としてPG7とPG36を組み合わせて用いた比較例3、4は、実施例1と同様の色度(x、y)を実現するためには、膜厚はPG36よりも改善されているものの厚くする必要があり、輝度もPG7よりも改善されているものの実施例に劣るものであった。また膜厚が厚いため、残渣、密着性、現像性に劣るものとなった。

【0186】

(緑色画素実施例3、緑色画素比較例5～8)

実施例の感光性緑色組成物G及び比較例の感光性緑色組成物H乃至Kを用いて緑色画素を作成し、実施例1と同じ項目を同様に評価した。なお、色評価がx＝0.257、y＝0.693となる各硬化膜の膜厚を第5表に示す。色評価でx＝0.257、y＝0.693となる塗膜及び硬化膜を用いて、各項目の評価を行った。評価結果を第5表に示す。

【0187】

【表5】

第5表：緑画素実施例

組成(質量部)		実施例3 (組成物G)	比較例5 (組成物H)	比較例6 (組成物I)	比較例7 (組成物J)	比較例8 (組成物K)
非反応性成分／反応性成分(b/a)比		0.25				
顔料／ビニル比		0.7				
PG7／PG36顔料比		—	—	—	2.4	0.5
黄／緑顔料比		0.1	0.9	0.1	0.6	0.2
色度	x値	0.257				
	y値	0.693				
	Y値	31.9	24.6	27.9	25.6	26.7
膜厚(μ m)		2.45	2.93	4.92	3.12	3.75
1mm ² 当り硬さ(N/mm ²)		630	550	400	500	450
弾性変形率(%)		30	32	20	29	23
残渣		○	×	×	×	×
感度		○	○	×	○	×
密着性		○	○	×	○	×
現像性		◎	×	×	×	×
形状		○	○	○	○	×

【0188】

本発明に係る感光性着色組成物である実施例3は、膜厚が2.45 μ mと薄いもので、単一画素で測色した時のCIEのXYZ表色系におけるx座標が0.257、y座標が0.693を実現でき、且つ刺激値Yが31.9と輝度が高かった。本発明に係る感光性着色組成物である実施例3は、膜厚が薄く、硬度や弾性変形率、残渣、感度、密着性、現像性、形状の点においても優れた画素が得られた。

【0189】

一方、緑色顔料としてPG7を用いた比較例5は、実施例3と同様の色度(x、y)を実現するためには、黄色顔料/緑色顔料=0.9と黄色顔料を多く含む必要があり、膜厚は2.93 μ mとなつて、且つ得られた刺激値Yは24.6であり比較的暗い画素となつた。また膜厚が厚いため、残渣、現像性に劣るものとなつた。

【0190】

また、緑色顔料としてPG36を用いた比較例6は、実施例3と同様の色度(x、y)を実現するためには、膜厚を厚く4.92 μ mとする必要があり、輝度も実施例3に劣るものであった。また膜厚が厚いため、硬度や弾性変形率、残渣、感度、密着性、現像性、形状のいずれにおいても劣るものとなつた。

【0191】

また、緑色顔料としてPG7とPG36を組み合わせて用いた比較例7、8は、実施例3と同様の色度(x、y)を実現するためには、膜厚はPG36よりも改善されているものの厚くする必要があり、輝度もPG7よりも改善されているものの実施例3に劣るものであった。また膜厚が厚いため、残渣、現像性、形状に劣るものとなつた。

【0192】

E. カラーフィルターの作製

(カラーフィルター実施例1)

(1) ブラックマトリックスの形成

厚み1.1mmのガラス基板(旭硝子(株)製AL材)上に、感光性の黒色樹脂CK-2000(富士ハントテクノロジー(株)製の商品名)をスピンコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚1.0 μ mの遮光層を形成した。当該遮光層を超高圧水銀ランプで遮光パターンに露光した後に、0.5wt%水酸化カリウム水溶液で現像し、その後、基板を230℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して遮光部を形成すべき領域にブラックマトリックスを形成した。

【0193】

(2) 着色層の形成

上記のようにしてブラックマトリックスを形成した基板上に、感光性赤色組成物CR-2000(富士ハントテクノロジー(株)製の商品名)をスピンコーティング法により塗布(塗布厚み2.0 μ m)し、その後、70℃のオーブン中で30分間乾燥した。

次いで、感光性赤色組成物の塗膜から100 μ mの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域のみに紫外線を10秒間照射した。次いで、0.5wt%水酸化カリウム水溶液(液温23℃)中に1分間浸漬してアルカリ現像し、塗膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を230℃の雰囲気中に30分間放置することにより加熱処理を施して赤色画素を形成すべき領域に赤色のレリーフパターンを形成した。

【0194】

次に、上記感光性緑色組成物Aを用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、緑色画素を形成すべき領域に緑色のレリーフパターンを形成した。

さらに、感光性青色樹脂組成物CB-2000(富士ハントテクノロジー(株)製の商品名)を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、青色画素を形成すべき領域に青色のレリーフパターンを形成し、赤(R)、緑(G)、青(B)の3色からなる着色層を形成し、カラーフィルターを得た。

【0195】

(3) 保護膜の形成

着色層を形成したガラス基板上に、クリアレジスト(JSR(株)製、商品名オプトマーSS6917)をスピンコーティング法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚2 μ mの塗膜を形成した。この塗膜から100 μ mの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域のみに紫外線を10秒間照射した。次いで、0.5wt%水酸化カリウム水溶液(液温23℃)中に1分間浸漬してアルカリ現像し、塗膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板

を 2 0 0 ℃ の雰囲気中に 3 0 分間放置することにより加熱処理を施して保護膜を形成し、着色層と保護膜を有するカラーフィルターを得た。

【0 1 9 6】

(4) スペーサーの形成

着色層を形成したガラス基板上に、下記組成の柱レジスト（富士フィルムオーリン（株）製、商品名カラーモザイク、品番 C K - 2 0 0 0）をスピンコーティング法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚 5 μm の塗布膜を形成した。この塗膜から 1 0 0 μm の距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより 2 . 0 k W の超高压水銀ランプを用いて、ブラックマトリックス上のスペーサーの形成領域のみに紫外線を 1 0 秒間照射した。次いで、0 . 5 w t % 水酸化カリウム水溶液（液温 2 3 ℃）中に 1 分間浸漬してアルカリ現像し、未硬化部分のみを除去した。その後、基板を 2 3 0 ℃ の雰囲気中に 3 0 分間放置することにより加熱処理を施して固定スペーサーを形成し、着色層とスペーサーを有するカラーフィルターを得た。得られたカラーフィルターは、色再現域が広く且つ輝度の高いカラーフィルターであった。

【0 1 9 7】

E. 液晶パネルの作製

上記実施例で得られたカラーフィルターの固定スペーサーを含む表面に、基板温度 2 0 0 ℃ でアルゴンと酸素を放電ガスとし、D C マグネトロンスパッタリング法によって I T O をターゲットとして透明電極膜を形成した。その後、更に透明電極膜上にポリイミドよりなる配向膜を形成した。

【0 1 9 8】

次いで、上記カラーフィルターと、T F T を形成したガラス基板とを、エポキシ樹脂をシール材として用い、1 5 0 ℃ で 0 . 3 k g / c m² の圧力をかけて接合してセル組みし、T N 液晶を封入して、本発明の液晶パネルを作製した。

【図面の簡単な説明】

【0 1 9 9】

【図 1】液晶パネルの一例についての模式的断面図である。

【図 2】液晶パネルの別の例についての模式的断面図である。

【図 3】C I E の X Y Z 表色系において、第一の緑色顔料及び第二の緑色顔料が表現できる x y 色度座標領域（領域 A 及び領域 C）を示す図である。

【図 4】x y 色度座標領域上で、領域 A、B、及び C を示す図である。

【図 5】第一の緑色顔料、第二の緑色顔料及び従来の緑色顔料の単色分光透過率スペクトルを示す図である。

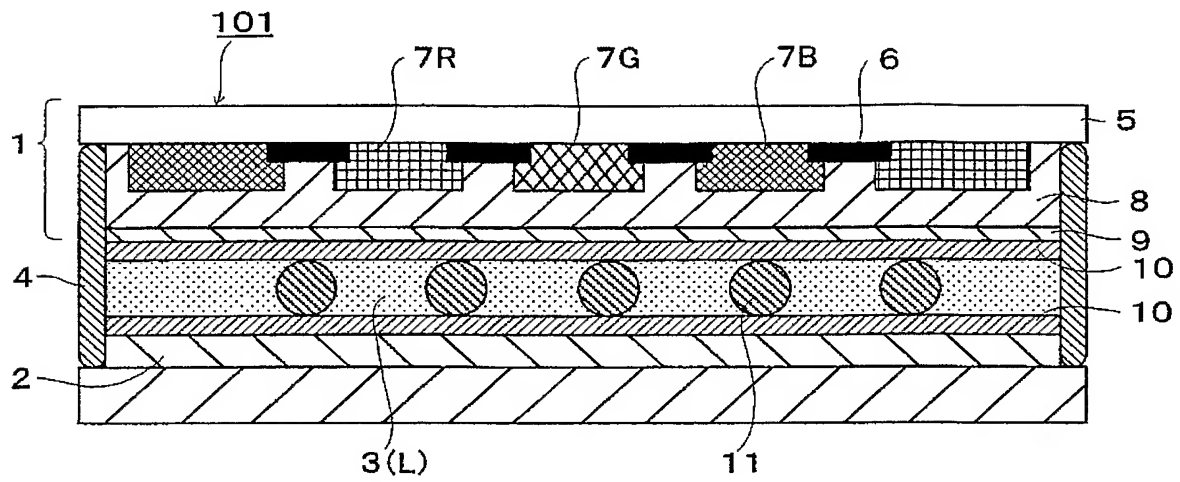
【符号の説明】

【0 2 0 0】

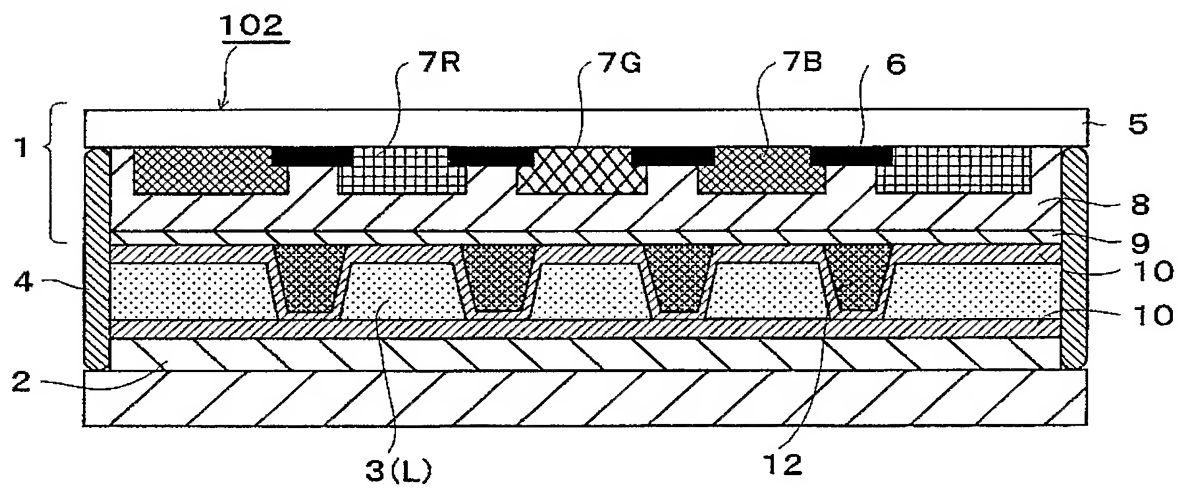
- 1 … カラーフィルター
- 2 … 液晶駆動側基板
- 3 … 間隙部
- 4 … シール材
- 5 … 透明基板
- 6 … ブラックマトリックス層
- 7（7 R、7 G、7 B）… 画素部
- 8 … 保護膜
- 9 … 透明電極膜
- 1 0 … 配向膜
- 1 1 … 粒子状スペーサー
- 1 2 … 柱状スペーサー

【書類名】 図面

【図 1】

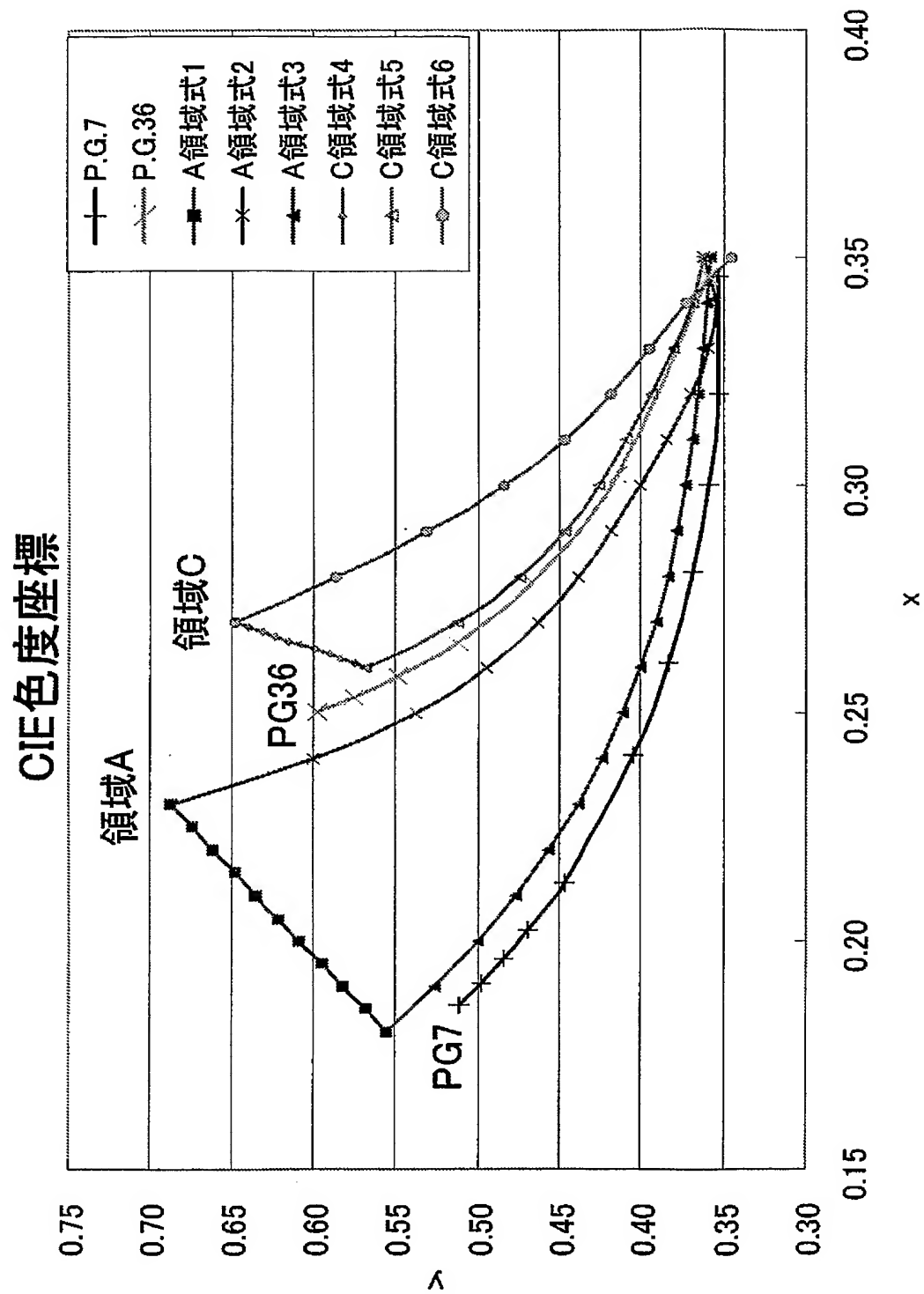


【図 2】



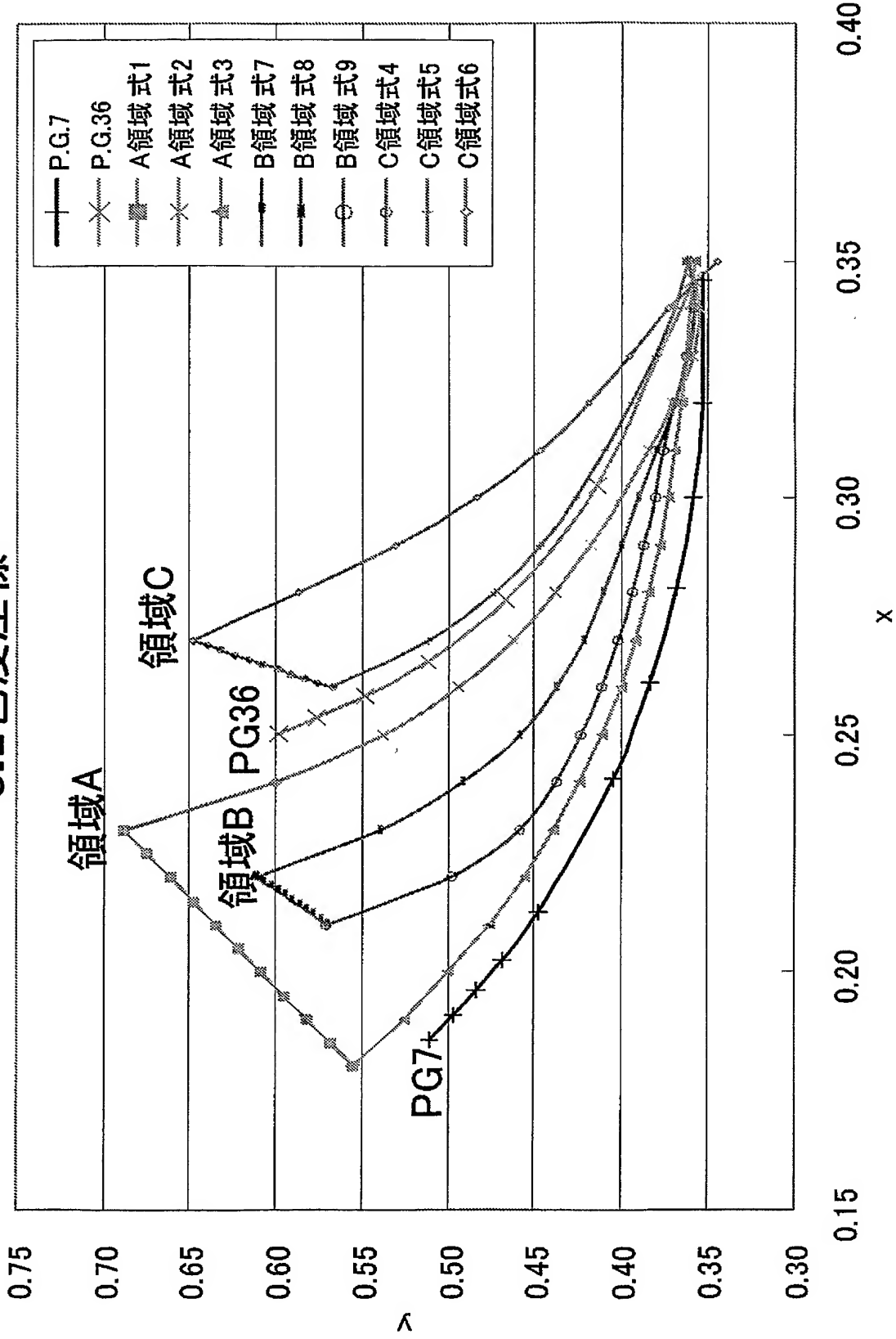


【図 3】

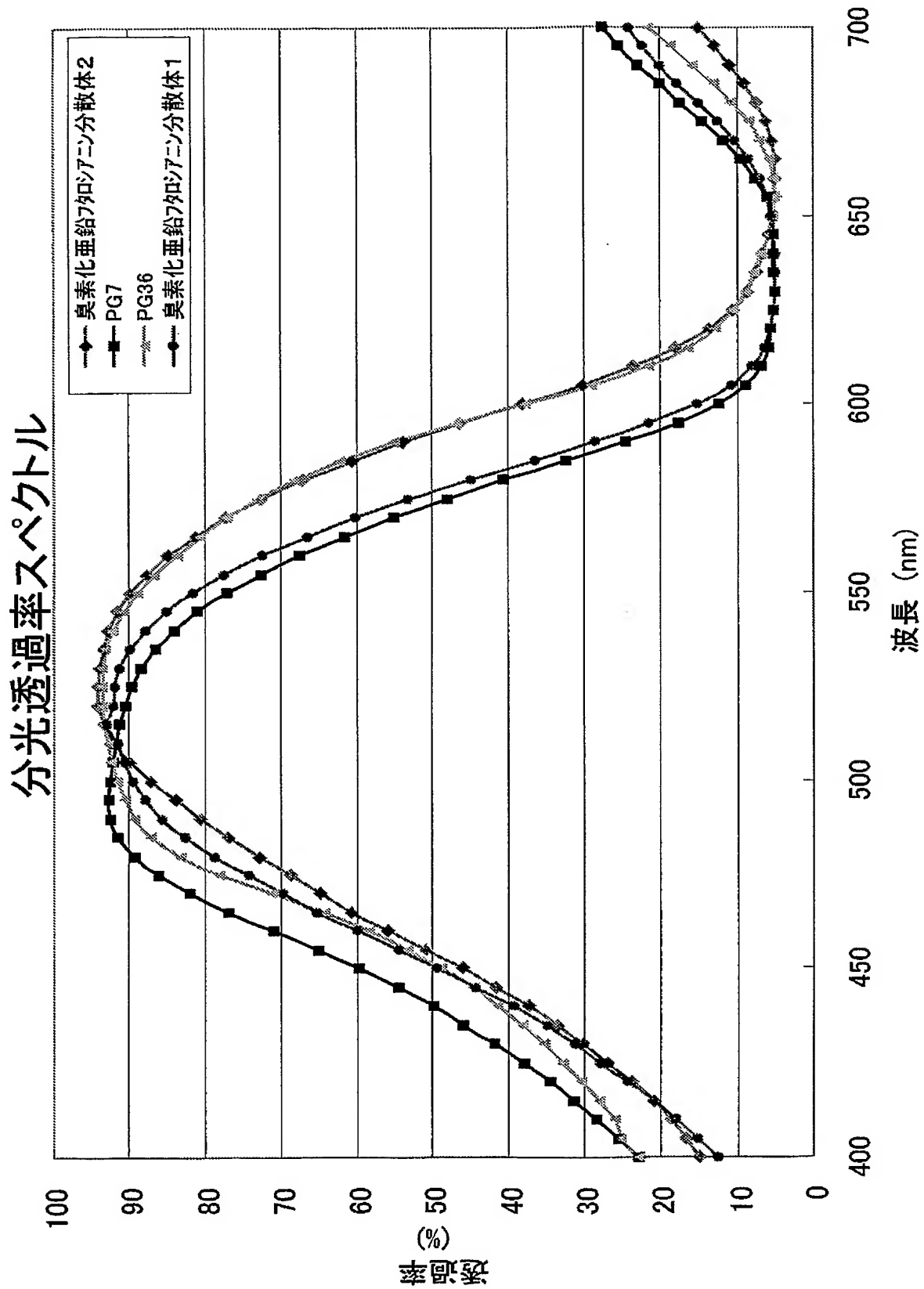


【図 4】

CIE色度座標



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色再現域が広く、且つ輝度が高いカラーフィルターを形成できる感光性着色組成物を提供する。また、上記感光性着色組成物を用いたカラーフィルター及び液晶パネルを提供する。

【解決手段】 本発明のカラーフィルター用感光性着色組成物は、硬化反応に関与する反応性成分、第一の緑色顔料としてフタロシアニングリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において所定の方程式1、2及び3で囲まれるx-y色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種、及び第二の緑色顔料としてフタロシアニンググリーン顔料からなり、単体でF10光源で測色した時のCIEのXYZ表色系において所定の方程式4、5及び6で囲まれるx-y色度座標領域を表示できるカラーフィルター用緑色顔料から選択される1種を少なくとも含む着色成分を含有する。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-275222
受付番号	50301178331
書類名	特許願
担当官	北原 良子 2413
作成日	平成15年 7月25日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002897
【住所又は居所】	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
【氏名又は名称】	大日本印刷株式会社

【特許出願人】

【識別番号】	000002886
【住所又は居所】	東京都板橋区坂下3丁目35番58号
【氏名又は名称】	大日本インキ化学工業株式会社


【代理人】

申請人

【識別番号】	100104499
【住所又は居所】	東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビ ル京橋4階
【氏名又は名称】	岸本 達人

【選任した代理人】

【識別番号】	100101203
【住所又は居所】	東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビ ル京橋4階
【氏名又は名称】	山下 昭彦



特願 2 0 0 3 - 2 7 5 2 2 2

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 9 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]


新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

氏 名

大日本印刷株式会社



特願 2 0 0 3 - 2 7 5 2 2 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 8 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

氏 名

大日本インキ化学工業株式会社